



Pedro Correia Lima Sobral

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e
Bioquímica

Análise da influência das técnicas de purificação na qualidade final do biodiesel e viabilidade de implementação de uma unidade industrial

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Renato Carvalho, Diretor de
Inovação e Desenvolvimento
Co-orientador: Professor Doutor Mário Eusébio,
FCT-UNL

Presidente: Prof. Doutora Isabel Coelho
Arguente(s): Prof. Eng.º João Miranda Reis
Vogal(a)s: Doutor Renato Carvalho



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2018



Pedro Correia Lima Sobral

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e
Bioquímica

Análise da influência das técnicas de purificação na qualidade final do biodiesel e viabilidade de implementação de uma unidade industrial

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Renato Carvalho, Diretor de
Inovação e Desenvolvimento
Co-orientador: Professor Doutor Mário Eusébio,
FCT-UNL

Presidente: Prof. Doutora Isabel Coelho
Arguente(s): Prof. Eng.º João Miranda Reis
Vogal(a)s: Doutor Renato Carvalho



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2018

Análise da influência das técnicas de purificação na qualidade final do biodiesel e viabilidade de implementação de uma unidade industrial

Copyright@2018 - Pedro Correia Lima Sobral da FCT/UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro, gostaria de deixar os meus agradecimentos à empresa, onde foi desenvolvido este trabalho.

Quero agradecer aos meus amigos, familiares e namorada por todo o apoio que me têm dado ao longo do tempo.

Um obrigado a todos os colaboradores da empresa que me auxiliaram neste trabalho e que de alguma forma contribuíram para o mesmo.

Um especial agradecimento ao Professor Doutor Mário Eusébio, meu orientador na Faculdade de Ciências e Tecnologia, por todas as recomendações, disponibilidade e auxílio na escrita e estruturação desta dissertação.

O maior dos agradecimentos para o Doutor Renato Carvalho, meu orientador da empresa, por toda a disponibilidade e pelos conhecimentos que me transmitiu ao longo destes 6 meses. Foi um enorme prazer trabalhar ao seu lado durante este tempo, sendo que graças aos seus ensinamentos, adquiri muitas competências que me acompanharão ao longo do meu percurso profissional.

Resumo

O objetivo deste trabalho é determinar qual o processo de separação mais indicado para purificar o biodiesel como produto acabado, com foco especial na maior incorporação de UCOs na produção. Para além disso, pretende-se verificar qual a viabilidade da implementação de uma unidade industrial do processo selecionado.

De modo a atingir os objetivos pretendidos foram: Selecionados parâmetros que se consideraram críticos na qualidade final do biodiesel; estudados os impactos que cada um dos processos de separação teriam nos parâmetros críticos; realizados ensaios laboratoriais e uma simulação computacional da unidade; estabelecidos contactos com licenciadores de forma a estimar o investimento e debater questões técnicas do processo; e analisados 3 cenários de avaliação económica, variando-se entre eles: Taxa de ocupação, tipo de matérias-primas utilizadas e formulações de matérias-primas de acordo com as diferentes épocas do ano.

Concluiu-se que o processo de purificação mais indicado seria a destilação, sendo que os testes laboratoriais permitiram verificar um aumento de 5% no teor de FAME e nos parâmetros FBT, teor de enxofre, teor de água e teor de monoglicéridos houveram reduções de 90%, 59%, 61% e 55%, respetivamente.

Apenas um dos cenários se mostrou economicamente viável, obtendo-se um VAL de 3,8 M€, com um tempo de recuperação de capital de 36 meses.

Palavras-chave: UCOs; Parâmetros críticos; Destilação; Viabilidade

Abstract

This work's goal is to determine what is the best separation process to purify biodiesel, with special focus, in biggest UCO feedstock incorporation on production. Furthermore, it is intended to perform an economical assessment of an industrial unit's implementation, for the selected process.

In order to achieve that goal: were selected the most critical parameters on biodiesel's quality; studied of the processes impact on the critical parameters; performed laboratorial trials and a computational simulation of the unit; contacts were established with technology licensors in order to estimate the investment costs and debate technical aspects; 3 scenarios analysed on economical assessment, within the following variables: Occupancy rate, type of feedstock and feedstock formulation in different year's seasons.

It was concluded that distillation is the best finished biodiesel's purification process. Laboratorial trials allowed to verify a 5% increasing on FAME content. FBT, sulfur content, water content e monoglyceride content were reduced in 90%, 59%, 61% e 55%, respectively.

Only one of the analysed scenarios was shown to be economically viable, with a NPV (net present value) of 3,8 M€ and a payback time of 36 months.

Keywords: UCOs; Critical Parameters; Distillation; Viability

Índice

1. Enquadramento e motivação	1
2. Introdução.....	5
2.1. Normas internacionais.....	5
2.2. Parâmetros críticos que influenciam a qualidade final do biodiesel	7
2.3. Métodos de ensaio dos parâmetros críticos	12
2.4. Identificação das tecnologias de produção e purificação de biodiesel	16
2.5. Técnicas de purificação de produto acabado	19
2.6. Simulações computacionais de destilação de biodiesel	22
2.7. Tecnologias de destilação de biodiesel	24
3. Metodologias, materiais e métodos experimentais	33
3.1. Procedimento experimental.....	34
3.2. Simulação computacional da unidade de destilação	38
4. Análise quantitativa dos parâmetros críticos.....	43
5. Seleção da localização e <i>layout</i> da unidade industrial.....	53
6. Avaliação económica e análise de risco do projeto	57
6.1 Pressupostos da avaliação económica	58
6.2 Cenários da avaliação económica	59
6.3 Análise de <i>cash flows</i>	60
6.4 Análise de sensibilidade	61
6.5 Análise de risco da implementação.....	66
7. Conclusões	69
Referências bibliográficas	71
Anexos.....	75
Anexo I Metodologias, materiais e métodos experimentais	75
Anexo II Análise quantitativa dos parâmetros críticos	79
Anexo III Seleção da localização e layout da unidade industrial.....	81
Anexo IV Avaliação económica e análise de risco do projeto	83

Índice de figuras

Figura 1.1 – Consumo mundial de energia primária ao longo do tempo.	1
Figura 1.2 - Evolução do consumo de biodiesel (Mtep) em países OCDE, ao longo do tempo. ...	4
Figura 2.1 - Representação de moléculas de esteróis glicosídeos.	12
Figura 2.2 - Esquema de uma coluna de enchimento.	26
Figura 2.3 - Esquema de uma coluna tubular de filme fino descendente com separador exterior e coluna tubular de filme fino descendente com separador acoplado.	27
Figura 2.4 - Esquema de uma coluna rotativa de filme fino.	28
Figura 2.5 - Corte de uma coluna rotativa de filme fino.	29
Figura 2.6 - Esquema de uma coluna rotativa de filme fino com condensador interno.	30
Figura 2.7 - Corte de uma coluna rotativa de filme fino com condensador interno.	31
Figura 3.1 - Metodologia seguida ao longo do trabalho, por ordem temporal.	33
Figura 3.2 – Material utilizado nos ensaios experimentais de destilação de biodiesel;	34
Figura 3.3 - Montagem do destilador.	36
Figura 3.4 – Diferenças visuais dos líquidos antes e depois da destilação;	37
Figura 3.5 - Diagrama de processo desde a transesterificação até à unidade de destilação.	40
Figura 3.6 - Diagrama de processo da unidade de destilação.	41
Figura 6.1 - Estrutura de proveitos/custos ao longo do tempo, de acordo com o cenário 1.	62
Figura 6.2 - Análise de sensibilidade para o VAL, de acordo com as variáveis consideradas. ...	63
Figura 6.3 - Análise de sensibilidade para a TIR, de acordo com as variáveis consideradas.	63
Figura 6.4 - Análise de sensibilidade para o TRC, de acordo com as variáveis consideradas. ...	64
Figura I.1 - Balanço de massa e energia ao processo de produção de biodiesel, desde a transesterificação até à unidade de destilação.	76
Figura I.2 - Balanço de massa e energia ao processo à unidade de destilação de biodiesel.	77

Índice de tabelas

Tabela 2.1 - Especificações do biodiesel segundo a norma europeia EN 14214.	5
Tabela 2.2 - Parâmetros CFPP e CP em função da época do ano, em Portugal.	6
Tabela 2.3 - CP e CFPP em função do teor de monoglicéridos totais, segundo a norma EN 14214 para o período de 1 de Abril a 14 de Outubro.	6
Tabela 2.4 - CP e CFPP em função do teor de monoglicéridos totais, segundo a norma EN 14214 para o período 1 de Março a 31 de Março e 15 de Outubro a 30 de Novembro.	6
Tabela 2.5 - CP e CFPP em função do teor de monoglicéridos totais, segundo a norma EN 14214 para o período 1 de Dezembro a 28/29 de Fevereiro.	7
Tabela 2.6 - Método de ensaio para cada parâmetro crítico, segundo a norma europeia EN14214.	13
Tabela 2.7 - Comparação dos diversos tipos de transesterificação na produção de biodiesel..	17
Tabela 2.8 - Comparação entre lavagem húmida e lavagem a seco.	18
Tabela 2.9 – Comparação qualitativa entre destilação e filtração a frio, para purificação de produto acabado.	21
Tabela 2.10 – Variação dos parâmetros críticos obtidos na literatura com as respetivas condições de operação da destilação.	21
Tabela 2.11 - Reações da transesterificação e respetivos parâmetros cinéticos.	22
Tabela 2.12 - Comparação de parâmetros entre simulações da literatura.	23
Tabela 2.13 - Comparação entre compostos presentes nas simulações da literatura.	23
Tabela 2.14 - Comparação entre as tecnologias de destilação de biodiesel.	31
Tabela 3.1 - Quantidades de amostra necessárias para realizar os métodos de ensaio de cada parâmetro segundo a norma EN 14214.	35
Tabela 3.2 - Condições operatórias utilizadas nos ensaios laboratoriais.	35
Tabela 3.3 - Componentes utilizados na simulação de acordo com a sua existência no software e presença na literatura.	39
Tabela 3.4 - Composição assumida para a alimentação na simulação computacional.	42
Tabela 3.5 - Descrição das condições de operação utilizadas na simulação computacional.	42
Tabela 4.1 - Variações dos parâmetros críticos em função da qualidade de biodiesel considerada, para cada licenciador com as respetivas condições de operação.	43
Tabela 4.2 - Variação dos parâmetros críticos em função das qualidades iniciais dos UCOME 1 e UCOME 2, obtidos nas destilações laboratoriais com respetivas condições de operação.	44

Tabela 4.3 - Variação dos parâmetros críticos estimados através da simulação computacional com respectivas condições operatórias.	45
Tabela 5.1 - Comparação quantitativa das localizações de implementação.	54
Tabela 5.2 – Comparação quantitativa dos parâmetros técnicos, de acordo com cada licenciador.	55
Tabela 6.1 - Comparação quantitativa dos parâmetros económicos, de acordo com cada licenciador.	58
Tabela 6.2 - Classificações finais englobando parâmetros técnicos e económicos, de acordo com cada licenciador.	58
Tabela 6.3 - Parâmetros base da avaliação económica.	58
Tabela 6.4 - Indicadores financeiros obtidos para o licenciador A, para o cenário 1.	60
Tabela 6.5 - Indicadores financeiros obtidos para o menor custo de investimento e menor consumo de utilidades, no cenário 2.	60
Tabela 6.6 - Valores mais otimistas das variáveis testadas para o cenário 2.	61
Tabela 6.7 - Indicadores financeiros obtidos para o cenário 2, nas condições mais otimistas. .	61
Tabela 6.8 - Impacto das variáveis nos indicadores financeiros, por ordem decrescente de impacto no VAL.	65
Tabela I.1 - Resultados dos parâmetros do UCOME 1, segundo a norma EN 14214.	75
Tabela I.2 - Resultados dos parâmetros testados ao UCOME 2, segundo a norma EN 14214.	75
Tabela II.1 - Variação dos parâmetros críticos em função das qualidades iniciais dos UCOME 1 e UCOME 2, obtidos nas destilações laboratoriais com respectivas condições de operação.	79
Tabela II.2 - Balanço de massa ao UCOME 1 e respetivo resíduo da destilação.	80
Tabela III.1 - Nomes das localizações comparadas e dos pré-tratamentos.	81
Tabela IV.1 - Valores base das variáveis utilizadas na análise de cash flows.	84
Tabela IV.2 - Custos de investimento e consumos de utilidade por tonelada de alimentação da unidade de destilação, de acordo com cada licenciador.	84
Tabela IV.3 - Valores considerados na análise de sensibilidade do cenário 2.	84
Tabela IV.4 – Valores obtidos na análise de cash flows do cenário 1, entre 2019 e 2030.	85
Tabela IV.5 - Valores obtidos na análise de cash flows do cenário 2, entre 2019 e 2030.	87
Tabela IV.6 - Valores obtidos na análise de cash flows do cenário 3, entre 2019 e 2030.	89

Glossário

ATEX	– <i>Explosive atmosphere</i> (Atmosfera explosiva)
BVO	– <i>Biodiesel from vegetable oil</i> (Biodiesel derivado de óleos vegetais)
CFPP	– <i>Cold filter plugging point</i> (temperatura limite de filterabilidade)
CP	– <i>Cloud point</i> (Ponto de turvação)
DG	– Diglicérido
ELSD	– <i>Evaporative light scattering detector</i>
ESG	– <i>Esterified sterol glucoside</i> (Esterol glicosídeo acrilado)
ETAR	– Estação de tratamento de águas residuais
FAME	– <i>Fatty acid methyl ester</i> (Ésteres metílicos de ácidos gordos)
FBT	– <i>Filter blocking tendency</i> (Tendência de bloqueamento de filtros)
FFA	– <i>Free fatty acid</i> (Ácido gordo livre)
HPLC	– <i>High performance liquid chromatography</i> (Cromatografia líquida de alto desempenho)
HVO	– <i>Hydrogenated vegetable oil</i> (Óleos vegetais hidrogenados)
MG	– Monoglicérido
MP	– Matéria-prima
NIST	– <i>National Institute of standards and technology</i>
NRTL	– <i>Non-random two liquid</i> (Pacote de propriedades do programa <i>Aspen Plus</i>)
OCDE	– Organização para a cooperação e desenvolvimento económico
RED	– <i>Renewable energy directive</i> (Diretiva que regulamenta a utilização de energias renováveis)
SG	– <i>Sterol glucoside</i> (Esterol glicosídeo)
Tep	– Tonelada equivalente de petróleo
TG	– Triglicérido
TIR	– Taxa interna de rentabilidade
TRC	– Tempo de recuperação de capital
UNIFDMD	– <i>Unifac modified by Dortmund</i> (Pacote de propriedades do programa <i>Aspen Plus</i>)
UCOs	– <i>Used cooking oils</i> (Óleos alimentares usados)
UCOME	– <i>Used cooking oil methyl ester</i> (Ésteres metílicos derivados de óleos alimentares usados)
VAL	– Valor atual líquido

1. Enquadramento e motivação

Ao longo dos últimos anos tem vindo a crescer o consumo energético para satisfazer as necessidades humanas, a uma taxa média de 2% ao ano desde 1971. Em 2016, o consumo mundial total de energia primária situou-se em 9 555 milhões de tep (toneladas equivalentes de petróleo) [1]. Esta energia pode ser proveniente de várias fontes diferentes, entre elas renováveis e não-renováveis. Destas últimas destacam-se as renováveis que entre 2015 e 2017 apresentaram um consumo crescente de 2,5% [1].

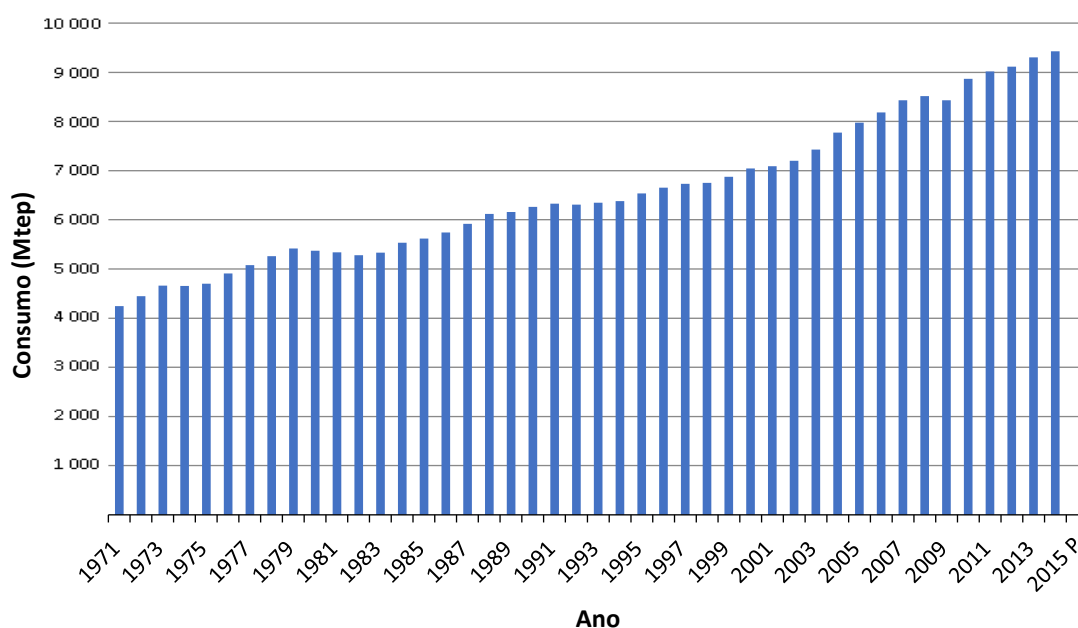


Figura 1.1 – Consumo mundial de energia primária ao longo do tempo [1].

Em específico, o consumo mundial de energia elétrica tem vindo a aumentar, a uma taxa média de 3,4% ao ano [2], sendo que em 2015 o consumo total foi de 2 085 milhões de tep. Contudo, já vão existindo cada vez mais tecnologias renováveis para satisfazer esta necessidade. No entanto, um dos problemas que permanece é a necessidade de combustíveis líquidos. Estes são de extrema importância pois são usados para diversos tipos de atividades, entre elas, para veículos, geradores, aviação e transportes marítimos.

Maior parte do combustível líquido consumido no mundo deriva de fontes não-renováveis, como o petróleo, sendo que em 2012 este contava com cota de 96% de toda a energia consumida no setor de transporte [3]. Consequentemente, o desafio passa agora pela produção de outros combustíveis alternativos que sejam derivados de fontes naturais, tais como, biodiesel e bioetanol, de modo a reduzir os gases de efeito de estufa, em particular as emissões de CO₂. Até 2040 pensa-se que estes combustíveis renováveis farão diminuir a cota de petróleo, no setor dos transportes, para 88% [3].

O biodiesel é um combustível líquido renovável, biodegradável e que advém de óleos vegetais, gorduras animais ou ainda óleos alimentares/industriais usados (UCOs). Atualmente, grande parte é produzido a partir de óleos vegetais que são extraídos a partir de sementes

naturais como, soja, palma, colza, amendoim, coco, girassol entre outros. Dentro destes últimos destacam-se a colza, soja e palma [4].

Os óleos utilizados para a produção, sendo ou não de origem vegetal, são maioritariamente constituídos por triglicéridos, que são ésteres triplos provenientes de ácidos gordos. Nas condições certas e na presença de um álcool, comumente metanol, estes triglicéridos sofrem uma transesterificação dando origem a ésteres com cadeias mais curtas e ainda glicerol. Se o álcool utilizado for metanol então formam-se ésteres metílicos e se for etanol geram-se ésteres etílicos. Até ao momento não existem usos relevantes de propanol e de butanol para produção de biodiesel [5].

O biodiesel por ter propriedades semelhantes ao diesel, pode ser incorporado neste, sem nenhuma ou praticamente nenhuma alterações nos motores. Ao utilizar-se biodiesel contribui-se para a redução das emissões de gases de efeito de estufa, no entanto, a sua produção, geralmente, é mais dispendiosa que a do diesel. Isto faz com que seja cada vez um desafio maior para as empresas se manterem em operações. Além disto, as normas estão cada vez mais rígidas assim como a exigência dos clientes quanto à qualidade final do produto o que dificulta o mercado deste biocombustível [6].

Até ao momento tem sido possível a produção dentro da especificação, mas cada vez mais existe a tendência de restringir os parâmetros requeridos nas normas, para fazer face aos novos desenvolvimentos e gerações de motores, assim como a exigência dos clientes é cada vez maior. Isto deve-se aos compostos ou contaminantes presentes nas matérias-primas utilizadas que resultam em diferentes qualidades finais de biodiesel. Entre eles, destacam-se os triglicéridos insaturados, a presença de ácidos gordos livres (FFAs), enxofre, esteróis glicosídeos acrilados, tocoferóis, entre outros [7-9].

A seleção da matéria-prima está dependente de fatores como preço, disponibilidade, grau de degradação e custos de produção associados.

Os óleos vegetais virgens por norma têm melhor qualidade como matéria-prima, contudo, podem apresentar custos elevados, o que pode pôr em causa a rentabilidade das fábricas e nos últimos anos tem sido posto em causa as quantidades elevadas de terreno necessárias para produzir as sementes. Para além disso, por estas sementes terem elevado valor nutricional fazem com que a produção de biodiesel entre em conflito com a indústria alimentar.

Com isto, tem-se apostado cada vez mais no uso de UCOs devido aos incentivos de *Double counting*. Estes últimos estão relacionados com as diretivas internacionais estabelecidas pela Comissão Europeia (RED, *Renewable Energy Directive*) devido à utilização de uma matéria-prima que é degradada e/ou desperdiçada. Desta forma, contribui-se mais para a sustentabilidade ambiental do que usando óleos vegetais virgens [10]. A utilização dos UCOs evita que estes contaminem rios, solos ou que sejam direcionados para as ETAR (estação de tratamento de águas residuais) pois tornam os tratamentos das águas residuais muito mais complicadas. Contudo, por serem usados em processos de fritura, estes óleos apresentam muitos contaminantes sólidos e também elevados teores de FFAs. Desta forma, necessitam de pré-tratamentos mais rigorosos antes de serem transesterificados [6].

Da mesma forma que acontece nos UCOs, também as gorduras animais são matérias-primas degradadas, só que com quantidades de contaminantes ainda mais elevadas. Por conseguinte, também a sua utilização requer um processamento muito delicado.

Nos últimos anos, têm aparecido diversas investigações quanto aos óleos provenientes de algas. Estes apresentam vantagens de terem um melhor rácio de produtividade, isto é, mais óleo extraído por hectare em comparação com os óleos derivados de sementes. Estudos indicam que este rácio pode ser 30 vezes superior comparando com a palma [11,12].

Além disso, não entram em conflito com a indústria alimentar e contribuem largamente para a redução das emissões. No entanto, o biodiesel derivado de algas requer tratamentos mais robustos que o biodiesel derivado de sementes, por apresentar menor teor em FAME (*fatty acid methyl ester*) [13]. Também as tecnologias necessárias para estas extrações são consideravelmente mais caras que as tecnologias convencionais e ainda estão em fase de desenvolvimento. Não existe ainda produção massiva de óleo de microalgas e no caso de existir, este óleo é um excelente óleo para alimentação humana, o que pode ser novamente um paradoxo para o seu tipo de utilização.

O biodiesel contribui para a redução das emissões de gases de efeito de estufa, contudo, há que notar que para a sua produção são utilizadas matérias-primas que podem não ser provenientes de fontes renováveis, como por exemplo, o metanol. Também, como os processos mais comuns requerem elevados gastos energéticos pode dizer-se que o biodiesel, apesar de contribuir largamente para a sustentabilidade, não é totalmente isento de emissões. Segundo a RED II, o biodiesel derivado de soja reduz em 55% as emissões de CO₂, enquanto que derivado de UCOs reduz em 83% [10].

Até ao ano de 2018, devido ao impacto positivo que apresenta na sustentabilidade ambiental o consumo de biodiesel nos países desenvolvidos tinha vindo a crescer nos últimos anos (figura 1.2), em grande parte por incorporação no diesel [14]. Isto devia-se a um esforço que vinha a ser feito por parte dos países, que visava a redução gradual das emissões de gases de efeito de estufa. Contudo, e apesar de considerar que o consumo tenha vindo a aumentar até aqui, este poderá vir a diminuir a partir de 2020 (figura 1.2), devido às diretivas internacionais que estão a limitar a utilização de biodiesel derivado de base alimentar [10]. Existe inclusive uma forte possibilidade deste consumo começar a diminuir nos próximos anos, o que já começa a ser corroborado pelo encerramento de várias fábricas, especialmente na Europa [15,16].

Os fatores que levam a este desfecho são vários: O retorno financeiro que muitas empresas começam a considerar não ser suficiente para se manterem em funcionamento [15], o qual poderá estar associado aos elevados custos de operação; Depois, estão a haver cada vez mais incentivos, por parte das diretivas internacionais, quanto à utilização de diesel verde (*Greendiesel*) ou HVO (*Hydrogenated Vegetable Oil*) que não tem restrições nas misturas com o diesel ao contrário do que pode acontecer no biodiesel [10], sendo que entre 2011 e 2015 foram construídas 10 fábricas de HVO [15].

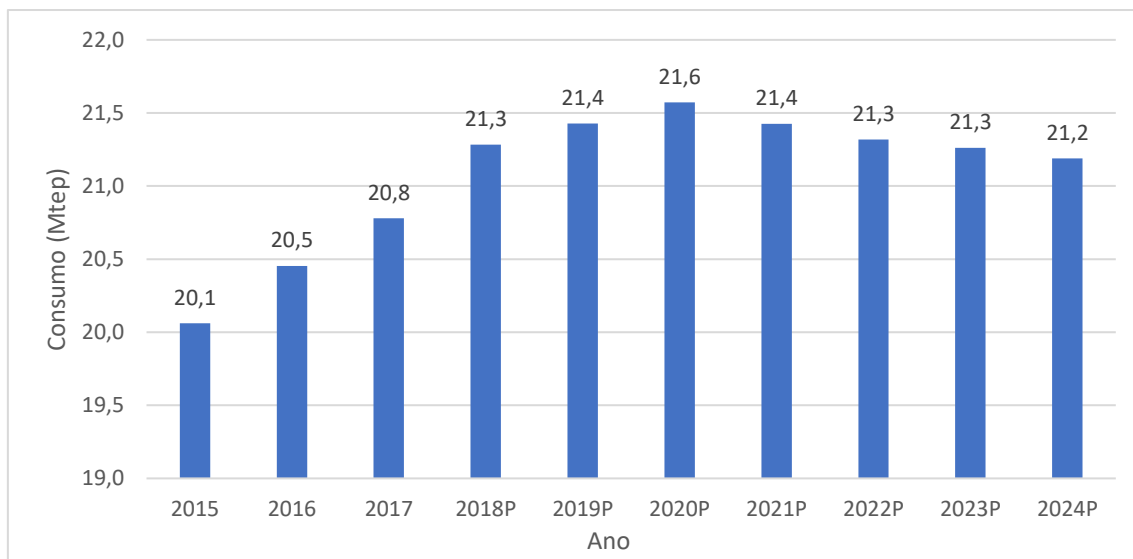


Figura 1.2 - Evolução do consumo de biodiesel (Mtep) em países OCDE, ao longo do tempo [14].

Outra razão, é a elevada competitividade com a indústria alimentar faz com que haja uma elevada pressão sobre os governos para diminuir a percentagem de biodiesel na incorporação no diesel, por se acreditar que leve a um elevado aumento dos preços dos alimentos. Com isto, as diretivas para 2020 (RED II), limitaram a percentagem de biocombustíveis de base alimentar de 7 para 3,8% [10].

Por fim, desde 2015, devido ao escândalo das emissões de NOx dos carros a diesel, houve um decréscimo da cota de mercado destes na Europa de 52% para 45%, o que pode levar a uma preocupação quanto ao consumo futuro de biodiesel. Estima-se ainda que até 2030, a cota de mercado desça de 45% para 5% [17-20].

Para controlar a qualidade final do produto altera-se a formulação das matérias-primas à entrada do processo e ainda os processos de purificação subsequentes à transesterificação ajudam a resolver alguns problemas. Isto é verdade aquando do uso de óleos vegetais, contudo, devido às diretivas internacionais (RED II), é importante que haja uma mudança para biodiesel derivado de UCOs. Esta mudança pode ser um dos fatores determinantes na sustentabilidade económica da empresa, mas poderão haver problemas em satisfazer as normas internacionais e as exigências dos clientes.

Depois da transesterificação, o biodiesel passa por vários processos de purificação e tipicamente estes são suficientes para produzir produto dentro das normas. Contudo, poderá haver a necessidade de processos de purificação de produto acabado de modo a responder às exigências da norma e do próprio mercado. Neste trabalho pretende-se estudar quais os processos de purificação mais adequados para resolver aqueles que se consideram ser os parâmetros mais críticos na qualidade final do biodiesel e qual a viabilidade económica da implementação de uma unidade industrial do processo selecionado.

2. Introdução

2.1. Normas internacionais

As normas internacionais que regulam a comercialização do biodiesel são: EN 14214 na Europa e a ASTM D6751 nos Estados Unidos. Neste trabalho, estudar-se-á a qualidade do biodiesel segundo a norma europeia EN 14214, apresentada na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Especificações do biodiesel segundo a norma europeia EN 14214.

Característica	Unidade	Limites		Métodos de Ensaio
		Mínimo	Máximo	
Teor de FAME	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Massa específica a 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Ponto de inflamação	°C	101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Índice de cetano	-	51	-	EN ISO 5165
Corrosão da lâmina de cobre (3h a 50°C)	Classificação	Classe 1		EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação (110°C)	h	8,0	-	EN 14112 EN 15751
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,5	EN 14104
Índice de iodo	g iodo/100g	-	120	EN 14111 EN 16300
Teor de éster metílico de ácido linolénico	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Ésteres metílicos polinsaturados (ligações duplas≥4)	% (m/m)	-	1,00	EN 15779
Teor de metanol	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Característica	Unidade	Limites		Métodos de Ensaio
		Mínimo	Máximo	
Teor de monoglicéridos	% (m/m)	-	0,70	EN 14105
Teor de diglicéridos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Teor de triglicéridos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Glicerol livre	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Teor de água	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminação total	mg/kg	-	24	EN 12662
Teor de cinzas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Teor de enxofre	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
Metais do grupo I (Na+K)	mg/kg	-	5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Metais do grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0	EN 14538
Teor de fósforo	mg/kg	-	4,0	EN 14107 EN 16294

Já o ponto de turvação ou *cloud point* (CP) e a temperatura limite de filterabilidade ou *cold filter plugging point* (CFPP), dependem da época do ano e da localização geográfica onde

será utilizado o combustível. Na tabela 2.2, apresenta-se as classes aplicadas em Portugal para utilização de biodiesel a 100% nos veículos.

Tabela 2.2 - Parâmetros CFPP e CP em função da época do ano, em Portugal.

Época do ano	Classe	CFPP (°C)	CP (°C)
1 Abril a 14 Outubro	B	0	10
1 Março a 31 Março e 15 Outubro a 30 Novembro	C	-5	5
1 Dezembro a 28/29 Fevereiro	D	-10	0

No anexo da Norma EN 14214, encontram-se os valores aceites para os parâmetros CP e CFPP em função do teor de monoglicéridos (tabelas 2.3, 2.4 e 2.5). Estas restrições derivam da incorporação do biodiesel no diesel de petróleo. Dependendo do período sazonal existem limites para o teor de monoglicéridos saturados no diesel. Como este último parâmetro está indiretamente relacionado com o teor de monoglicéridos totais são possíveis estimarem-se as quantidades máximas em função do período sazonal.

Estas tabelas são de extrema relevância pois os parâmetros referidos anteriormente podem ser influenciados pelos processos de purificação em estudo.

Tabela 2.3 - CP e CFPP em função do teor de monoglicéridos totais, segundo a norma EN 14214 para o período de 1 de Abril a 14 de Outubro.

Característica		Unidade	Limites					
			Classe	Classe	Classe	Classe	Classe	Classe
			A	B	C	D	E	F
CP (EN 23015)		°C, máx.	16	13	9	5	0	-3
CFPP (EN 116)		°C, máx.	13	10	5	0	-5	-10
Teor de monoglicéridos totais (% m/m) (EN 14105)	1	0,15	a1	b1	c1	d1	e1	f1
	2	0,30		b2	c2	d2	e2	f2
	3	0,40			c3	d3	e3	f3
	4	0,50				d4	e4	f4
	5	0,60				d5	e5	f5
	6	0,70					e6	f6

Tabela 2.4 - CP e CFPP em função do teor de monoglicéridos totais, segundo a norma EN 14214 para o período 1 de Março a 31 de Março e 15 de Outubro a 30 de Novembro.

Característica		Unidade	Limites					
			Classe	Classe	Classe	Classe	Classe	Classe
			A	B	C	D	E	F
CP (EN 23015)		°C, máx.	16	13	9	5	0	-3
CFPP (EN 116)		°C, máx.	13	10	5	0	-5	-10
Teor de monoglicéridos totais (% m/m) (EN 14105)	1	0,15	a1	b1	c1	d1	e1	f1
	2	0,30		b2	c2	d2	e2	f2
	3	0,40				d3	e3	f3
	4	0,50				d4	e4	f4
	5	0,60					e5	f5
	6	0,70					e6	f6

Tabela 2.5 - CP e CFPP em função do teor de monoglicéridos totais, segundo a norma EN 14214 para o período 1 de Dezembro a 28/29 de Fevereiro.

Característica		Unidade	Limites					
			Classe	Classe	Classe	Classe	Classe	Classe
			A	B	C	D	E	F
CP (EN 23015)		°C, máx.	16	13	9	5	0	-3
CFPP (EN 116)		°C, máx.	13	10	5	0	-5	-10
Teor de monoglicéridos totais (% m/m) (EN 14105)	1	0,15	a1	b1	c1	d1	e1	f1
	2	0,30			c2	d2	e2	f2
	3	0,40				d3	e3	f3
	4	0,50					e4	f4
	5	0,60					e5	f5
	6	0,70						f6

2.2. Parâmetros críticos que influenciam a qualidade final do biodiesel

Muitas vezes, nos processos convencionais, os métodos de purificação mais comuns são suficientes para produzir biodiesel dentro das especificações para poder ser comercializado.

Contudo, nos últimos anos as normas do biodiesel têm começado cada vez a serem mais rigorosas e as exigências dos clientes cada vez maiores. Acontece por vezes que, apesar do biodiesel estar em conformidade com as leis internacionais, os clientes são ainda mais exigentes quanto à especificação do produto e requerem ainda parâmetros que por vezes nem se encontram nas normas. Isto resulta, numa cada vez maior, dificuldade em comercializar o biodiesel.

Depois de uma análise cuidada chegou-se à conclusão que os parâmetros mais difíceis de controlar e/ou melhorar são:

- Teor de FAME;
- O parâmetro FBT (*Filter Blocking Tendency*);
- Os parâmetros CP (*Cloud Point*) e CFPP (*Cold Filter Plugging Point*);
- Índice de cetano;
- Contaminação total;
- Teor de enxofre;
- Índice de acidez;
- Teor de fósforo;
- Teor de água;
- Estabilidade à oxidação;
- Teor de esteróis glicosídeos;
- Teor de mono, di e triglicéridos;

De seguida discutir-se-á em pormenor a importância de cada um destes fatores e quais as razões das suas escolhas.

Teor de FAME

O objetivo da transesterificação é produzir FAME, sendo estes os componentes principais do biodiesel, e as normas internacionais exigem um teor em massa de 96,5%. Contudo, nem todos os compostos químicos que se encontram no biodiesel são abrangidos pelas normas, como tal, pode acontecer que todos os outros parâmetros exigidos estejam dentro das especificações, mas não o teor em FAME. Este efeito acentua-se quando são utilizadas matérias-primas degradadas que contêm compostos atípicos e que fazem baixar o teor em FAME. Estes são chamados de insaponificáveis e comportam-se como inertes, tais como, esteróis, esteróis glicosídeos, antioxidantes (tocoferóis e carotenos), álcoois de elevado peso molecular, pigmentos, carotenoides, vitaminas, ceras e hidrocarbonetos naturais [21,22].

Com isto, pode dizer-se que é importante perceber como é afetado este teor de FAME, pois dará uma indicação quanto há presença de outros contaminantes que não são discriminados pelas normas internacionais.

FBT

O parâmetro FBT ainda está a ser estudado em pormenor pela comunidade científica. Na verdade, este não é especificado pela norma EN 14214, contudo é exigido normalmente por alguns clientes. Com o FBT é possível entender a qualidade com que será filtrado o biodiesel a uma temperatura entre 15 e 25°C.

Este pode ser influenciado por certo tipo de impurezas como ceras, hidrocarbonetos naturais, esteróis glicosídeos, monoglicéridos saturados, sabões, entre outros [23]. Por vezes não se trata apenas dos compostos que o afetam, mas também as possíveis nucleações que podem acontecer. Existem os esteróis glicosídeos, monoglicéridos saturados e sabões, que em certas condições, podem agregar-se e afetar a filterabilidade do combustível [23][24].

Na prática, para o poder melhorar são necessárias elevadas quantidades de meios filtrantes utilizados diariamente que resultam em elevados gastos financeiros. Estes meios filtrantes são utilizados em processos de filtração de modo a remover impurezas do biodiesel.

CP e CFPP

O CP e o CFPP são parâmetros que na prática são difíceis de controlar/melhorar nas condições atuais. Para o fazer são necessárias alterações na formulação inicial das matérias-primas de modo a evitar que o biodiesel produzido no fim esteja em conformidade com os limites de especificação [25]. Isto retira flexibilidade quanto às matérias-primas utilizadas, o que pode resultar em maiores gastos financeiros, pois as matérias-primas que garantem melhores CP e CFPP são mais caras. Os compostos que mais afetam o CP e o CFPP são os monoglicéridos saturados, esteróis glicosídeos e ceras [26].

Existe, no entanto, outra maneira de melhorar estes parâmetros com a introdução de aditivos, contudo, aumentar-se-iam os custos financeiros, para além de que estes aditivos nem sempre são fiáveis e podem inclusive, se mal misturados, afetar negativamente o FBT. São exigidos na norma, pois se não forem cumpridos, podem resultar em bloqueamento de filtros e problemas na injeção dos motores [25].

Índice de cetano

O biodiesel é especialmente característico por ter elevados índices de cetano o que o torna de facto benéfico na incorporação no diesel. As normas internacionais exigem um índice de cetano mínimo de 51.

É, portanto, um fator importante a ser estudado pois, tipicamente no biodiesel que se comercializa existem certas impurezas que podem influenciar este índice. Por este motivo, deverá considerar-se este fator na medida em que certos processos de purificação de biodiesel podem diminuir as quantidades destes componentes na mistura e assim diminuir o índice de cetano. Alguns dos compostos que têm tendência a aumentar o índice de cetano são os esteróis, entre eles os tocoferóis, os monoglicéridos saturados e os ácidos gordos como o esteárico. Um biodiesel com maior teor em ácido esteárico (C18:0) terá um maior índice de cetano que outro com maior teor de ácido palmítico (C16:0). Ainda um combustível com maior ácido esteárico (C18:0) terá um maior índice de cetano quando comparado com maiores teores em ácido linolénico (C18:3), por ter maior grau de saturação [27].

O índice de cetano aumenta, com o aumento das cadeias de carbono dos ácidos gordos, com o aumento da saturação dos compostos e com o aumento do teor em compostos oxidados (o oxigénio pode reagir com as ligações duplas dos ésteres metílicos e formar peróxidos, que por si podem promover reações de polimerização). Pelo contrário, a matéria insaponificável pouca influência tem [27].

Contaminação total

O teste das contaminações totais realiza-se a 40°C. Este demonstra quais as impurezas que, mesmo a 40°C, não são solúveis no biodiesel. Mais uma vez, pode acontecer que muitos destes compostos não estejam expressamente identificados na norma. Este efeito de contaminação total pode ser agravado pela utilização de matérias-primas degradadas como os UCOs.

São frequentemente encontrados resíduos de poeiras e ferrugens no biodiesel, mas podem ainda estar contidos neste parâmetro, esteróis glicosídeos, partículas poliméricas e sabões [28].

Teor de enxofre

Como já foi referido anteriormente, geralmente, o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais tem baixos teores em enxofre, mas este é talvez, tanto no diesel como no biodiesel, um dos parâmetros que mais tem chamado à atenção. Devido à preocupação ambiental, o limite de enxofre permitido pela norma é de 10 ppm, tornando cada vez mais difícil para as fábricas responderem as estas exigências.

Contudo, os óleos alimentares usados devido aos processos de fritura podem apresentar quantidades muito elevadas de enxofre e que podem-se refletir no biodiesel final.

No caso das refinarias de petróleo, estas recorrem a hidrotratamentos (hidrodessulfurações) de modo a remover o enxofre. Contudo, no caso das fábricas de biodiesel, visto que os custos de produção já são extremamente elevados, é inviável implementar este tipo de unidades industriais.

O enxofre pode encontra-se sobre a forma de mercaptanos, tiofenos e compostos sulfatados com formas moleculares derivadas de ácidos gordos. Estes últimos, dependendo da sua massa molecular poderão ser difíceis de separar do biodiesel. Podem ainda haver quantidades muito pequenas de SO_2 e H_2S [29].

Índice de acidez

O índice de acidez resulta da acidez natural presente no óleo (FFAs) e da utilização de ácido cítrico, ou outro, para reverter as reações de saponificação de modo remover os sabões formados durante a transesterificação e para evitar a formação de emulsificações. É considerado um parâmetro importante pois aquando do uso de matérias-primas mais degradadas são formados mais sabões e são necessárias maiores quantidades de ácido para removê-los, o que pode resultar num índice de acidez que pode ultrapassar o exigido pelas normas.

Teor de fósforo

Este parâmetro é importante pois pode ser muito variável aquando do uso de matérias-primas mais degradadas e tem sido um motivo de preocupação para as indústrias por estar a ser cada vez mais exigente por parte das normas internacionais.

Teor de água

Este é um fator crítico não tanto por motivos processuais, mas por motivos de exigência dos clientes e de transporte. O biodiesel ao ser transportado nas cisternas dos camiões e durante o seu armazenamento pode ir acumulando água fazendo com que chegue ao cliente tendo um maior teor em água do que aquele com que saiu do fabricante [30]. Pode então acontecer que

quando chega ao seu destino tenha um teor que está fora da norma ou que não abrange a exigência do cliente.

O teor em água depende da natureza do fluído e da temperatura a que se encontra. Contudo, o biodiesel tem a particularidade de ser higroscópico e, portanto, ainda mais tem a capacidade de absorver água [30].

Estabilidade à oxidação

A estabilidade à oxidação é um dos parâmetros mais críticos quando se trata da qualidade do biodiesel e até mesmo do diesel convencional. Um dos fatores que mais influencia esta estabilidade são as ligações químicas, isto é, quanto maior for o índice de contaminantes insaturados (com ligações $C=C$ e $C\equiv C$) menor será a estabilidade oxidativa e vice-versa. Altos teores em FAME insaturados resultam em oxidações do combustível e ainda possíveis polimerizações, o que por si faz ainda aumentar a viscosidade do fluído afetando o desempenho dos motores. Como tal, são necessários antioxidantes, tanto no diesel como no biodiesel, como TBHQ (t-butyl hydroquinone), Tenox 21, tocoferol (vitamina E), entre outros, que acarretam elevados gastos financeiros. Uma baixa estabilidade oxidativa pode levar ao engrossamento ou gelificação do combustível, precipitação de gomas ou sedimentos, o qual podem resultar no entupimento de filtros e na criação de fuligem nos injetores [31].

O antioxidante natural mais comum nos óleos vegetais e que pode chegar aos 3000 ppm (testado para óleo de semente de soja) é o tocoferol; podem ainda encontrar-se compostos como carotenos e tocotrienóis em menores quantidades [32].

Teor de esteróis glicosídeos

Esteróis são compostos que se encontram em óleos vegetais e em gorduras animais. Podem existir sobre a forma de esteroide livre, esteroide acilado, esteroide alquilado, esteroide sulfatado e esteroide glicosídeo, contudo, quando os óleos vegetais são extraídos das sementes geralmente os esteróis glicosídeos estão na forma de esteróis glicosídeos acilados/esterificados (ASG/ESG). Depois, durante a transesterificação são convertidos em esteróis glicosídeos (SG), o que faz com que mudem a sua polaridade e consequentemente a solubilidade que têm no biodiesel [33].

Na transesterificação, com a presença de metanol e de catalisador básico existe um ataque ao grupo éster da molécula de ESG (figura 2.1, A). O ataque à molécula de ESG, transforma-a num álcool, que é então o SG (figura 2.1, B).

Como deixa de ser um éster, isto é, quimicamente semelhante ao biodiesel, então deixa de ser solúvel neste [35]. Quando o biodiesel apresenta elevados teores em esteróis glicosídeos, estes podem precipitar nos motores dos veículos entupindo assim filtros não havendo uma distribuição do combustível no veículo [33,34].

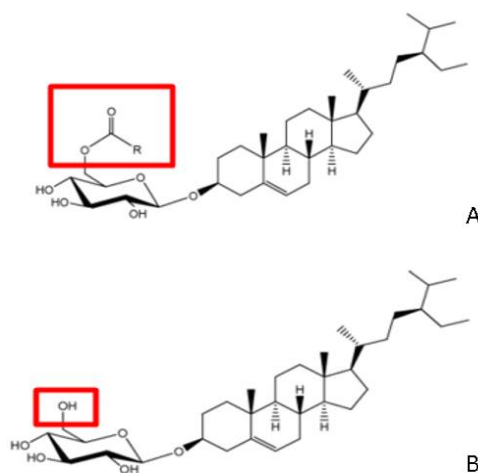


Figura 2.1 - Representação de moléculas de esteróis glicosídeos; A: ESG, B: SG [34].

Teor de mono, di e triglicéridos

Um elevado teor em mono, di e triglicéridos pode resultar em entupimento de filtros, fuligem nos injetores e deposição de partículas nos tanques de armazenagem do biodiesel e no de combustível nos veículos. Isto acontece, pois, estes têm tendência a precipitar a baixas temperaturas e acima do CP (este fenómeno também acontece com os esteróis glicosídeos).

São também um fator importante a medir no biodiesel pois dá a indicação do rendimento da transesterificação, que no caso de ser um rendimento baixo pode ser indicador da presença de outros contaminantes desde sabões a metanol e glicerol. Para além disso são componentes mais propícios a serem oxidados e, portanto, de formarem polímeros ou gomas.

Por fim, em particular, os monoglicéridos têm uma relação direta com as propriedades a frio do biodiesel, sendo que altos teores destes resultam em CP e CFPP piores [31].

2.3. Métodos de ensaio dos parâmetros críticos

De modo a ter um enquadramento geral sobre a norma, há que entender como são feitos os ensaios experimentais. Com isto, é possível retirar elações sobre acerca do rigor e qualidade dos métodos. Na tabela 2.6, estão representados os parâmetros críticos e os seus respetivos métodos de ensaio.

➤ Teor de FAME - EN 14103

Esta norma é executada recorrendo a cromatografia de fase gasosa usando nonadecanoato de metilo (*nonadecanoic acid methyl ester*), com pelo menos 99,5% de pureza, como padrão interno. O teor de FAME é determinado pela comparação da soma das áreas dos picos dos ésteres metílicos (C16:0 a C24:1), com a área do nonadecanoato de metilo (C19:0). Da mesma forma, também usando padrão interno, é ainda possível determinar o teor de éster metílico de ácido linolénico.

Tabela 2.6 - Método de ensaio para cada parâmetro crítico, segundo a norma europeia EN14214

Parâmetro	Método de ensaio
Teor de FAME	EN 14103
FBT	IP 387
CP	EN 23015
CFPP	EN 116:2015
Índice de Cetano	EN ISO 15195
Contaminação total	EN 12662
Teor de enxofre	EN ISO 13032
Índice de acidez	EN 14104
Teor de fósforo	EN 14107
Teor de água	NP EN ISO 12937
Estabilidade à oxidação	EN 14112
Teor de esteróis glicosídeos	Não é pedido nas normas
Teor de mono, di e triglicéridos	EN 14105

➤ **FBT - IP 387**

Este parâmetro não é exigido nas normas internacionais, mas é, por vezes, um requisito contratual de alguns clientes. Trata-se de um valor adimensional com o intuito de demonstrar a tendência para o bloqueamento de filtros, por parte do combustível, causada por partículas dissolvidas neste.

Experimentalmente, a amostra é continuamente filtrada, sendo que para o cálculo do parâmetro se utilizará o volume de filtrado, cerca de 300 mL, e a pressão final obtida para que todo este volume fosse filtrado.

Contudo, pode acontecer que se atinga a pressão máxima admitida, 105 kPa, o que faz com que o aparelho interrompa automaticamente a operação. Neste caso, para o cálculo do FBT utiliza-se a pressão de 105 kPa e o volume de filtrado final obtido para esta respetiva pressão. Este teste é realizado entre 15°C a 25°C.

➤ **CP - EN 23015**

Para este teste é necessário ter um banho a uma temperatura relativamente baixa de modo a garantir um adequado arrefecimento da amostra. Refrigera-se continuamente, sendo que a cada 1°C de decréscimo o aparelho mede a presença de cristais no combustível.

Define-se então como *Cloud Point* a temperatura mínima em que uma “nuvem” de cristais começa a formar-se na amostra e que é detetada pelo equipamento.

➤ **CFPP - EN 116**

É definido como a maior temperatura a que um dado volume de combustível, num dado período de tempo e sobre condições de refrigeração especificadas, falha em atravessar um filtro

metálico. Note-se que tanto o filtro, como o período de tempo e ainda a refrigeração têm de obedecer às regras impostas pela norma.

A cada 1°C de decréscimo da temperatura na amostra, é enchida uma pipeta composta por um filtro e sobre um vácuo de 2 kPa.

O valor do parâmetro obtém-se para a temperatura ao qual a quantidade de cristais precipitados é tal que se dá um dos três casos seguintes: a pipeta não enche; demora mais que 60 segundos até encher completamente; a amostra falha em retornar ao recipiente de teste antes do resto da amostra não pipetada arrefecer outro 1°C.

➤ **Índice de cetano - EN ISO 15165**

Este índice mede a qualidade de ignição de um combustível e obtém-se comparando várias características de combustão. Isto é, faz-se variar o rácio de compressão e para cada um destes rácios de compressão compara-se o valor obtido com uma amostra de referência. Deste modo é possível estimar o período de tempo de atraso na ignição por interpolação.

➤ **Contaminação total - EN 12662**

Para este teste uma amostra aquecida durante 30 minutos a 40°C é feita passar através de uma membrana filtrante previamente seca e pesada.

Após a lavagem e secagem tanto da membrana como do resíduo, pesa-se a membrana com o resíduo e estima-se então a contaminação total por diferença de massa.

➤ **Teor de enxofre - EN 13032**

Coloca-se uma amostra de combustível sobre um feixe de radiação x, observa-se os picos obtidos e de seguida compara-se com uma reta de calibração que abrange toda a gama de teores de enxofre em análise.

➤ **Índice de acidez - EN 14104**

Quantidade de hidróxido de potássio, em mg, necessária para neutralizar os ácidos presentes em 1 g de FAME.

Uma dada porção de amostra é titulada com uma solução de hidróxido de sódio, sendo que se determina o ponto de titulação usando fenolftaleína como indicador ácido-base.

Note-se que no FAME podem encontrar-se resíduos de ácidos gordos livres e ainda ácidos minerais (por exemplo o ácido cítrico utilizado para remover sabões durante a produção de biodiesel), contudo, com este teste não é possível distingui-los.

➤ **Teor de fósforo - EN 14107**

Para determinar este teor dilui-se uma amostra de combustível em xileno. Prepara-se depois uma série de padrões de calibração de fósforo orgânico dissolvido em óleo mineral e xileno. Introduzem-se num equipamento por plasma de acoplamento indutivo sobre a forma de aerossol. Por fim, traça-se a reta de calibração e determina-se o valor do teor de fósforo através desta.

➤ **Teor de água - NP EN ISO 12937**

Este teste permite determinar o teor em água dissolvida no combustível através de uma titulação coulométrica de Karl Fisher.

A corrente elétrica no aparelho gera iodo que irá reagir com a água e pela estequiometria da reação cada molécula de água reagirá como uma molécula de iodo. Introduz-se a amostra de combustível e depois observa-se o valor obtido de corrente elétrica necessária até que haja um excesso de iodo na amostra e que é detetado pelo aparelho. Por fim, recorrendo-se à Lei de Faraday é possível então determinar a quantidade de água na amostra.

➤ **Estabilidade à oxidação - EN 14112**

Tempo de indução: entende-se como o tempo entre o momento em que se começa a fazer o teste até ao momento em que os produtos resultantes da oxidação se começam a formar rapidamente.

Faz-se passar uma corrente de ar purificado através da amostra que anteriormente foi levada a uma determinada temperatura de acordo com a norma. Os vapores são conduzidos para um recipiente que contém água desmineralizada ou destilada e um medidor de condutividade.

Obtém-se então uma curva de condutividade ao longo do tempo e posteriormente, traça-se uma reta tangente à parte da curva em que o crescimento é lento e outra reta tangente à parte da curva em que o crescimento é rápido. O valor do parâmetro obtém-se pela leitura gráfica do tempo ao qual se dá a interseção de ambas as linhas.

➤ **Teor de esteróis glicosídeos**

Este parâmetro não é atualmente um requisito da norma EN 14214, nem contratual dos clientes. Até recentemente não havia sequer um método experimental que permitisse verificar este teor, contudo, já é possível realizá-lo através de HPLC (*High-Performance Liquid Chromatography*) ou com ELSD (*Evaporative Light Scattering Detector*).

➤ Teor de mono, di e triglicéridos - EN 14105

Este teste permite determinar os teores de glicerol livre, glicerol total, mono, di e triglicéridos.

Faz-se reagir os glicéridos com MSTFA (*N-methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamine*), usando como solvente a piridina. Deste modo converte-se os glicéridos em glicéridos silicilados que são mais estáveis e voláteis, ficando assim preparados para a cromatografia de fase gasosa.

Para a determinação dos teores dos glicéridos usam-se padrões internos, sendo que estes teores são obtidos recorrendo às áreas resultantes tanto para os padrões como para os glicéridos. Já para determinar os teores de glicerol, usam-se calibrações externas, o que quer dizer que os valores são obtidos recorrendo-se a retas de calibração.

2.4. Identificação das tecnologias de produção e purificação de biodiesel

O óleo que é extraído diretamente das sementes, se for refinado, não contém impurezas que possam danificar os motores e contém elevado teor energético, no entanto, tem uma elevada viscosidade, baixa volatilidade e poderá ter elevados teores em triglicéridos instaurados. Como tal, estas últimas impossibilitam o seu uso nos motores de combustão a diesel por ser incompatível com os sistemas de injeção e ignição atuais [4].

Para ultrapassar estes problemas recorrem-se a cinco tipos de processos, entre eles, a pirólise, diluição do óleo, micro emulsificação dos óleos vegetais, hidrogenação de óleos vegetais e transesterificação. O mais utilizado é a transesterificação [31].

A transesterificação pode ser feita na presença de catalisadores, podendo estes serem homogéneos ou heterogéneos. Dentro dos homogéneos existem catalisadores básicos (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metilato de sódio e metilato de potássio) e catalisadores ácidos (ácido sulfúrico, ácido sulfónico, ácido fosfórico e ácido hidrocloreto). As vantagens da catálise homogénea básica são o facto de ser económica e ter tempos de reação baixos. Já a catálise ácida tem elevados tempos de reação, mas não existe o risco de formação de sabões aquando da reação [36,37].

Nos catalisadores heterogéneos destacam-se as resinas sólidas, os zeólitos e nos catalisadores enzimáticos as enzimas (geralmente lipases imobilizadas em resinas ou zeólitos). A catálise heterogénea em relação à homogénea, tem as vantagens de tornar os processos de separação subsequentes à transesterificação muito mais fáceis, de não utilizar elevadas quantidades de água e de necessitar de menos equipamentos no processo. Contudo, os catalisadores heterogéneos podem ser caros, poderão nem sempre ser regeneráveis, normalmente necessitam de temperaturas elevadas e apresentam elevados tempos de reação [4,36,38].

Tem sido cada vez mais estudada a transesterificação não catalisada, sendo que para tal se utilizam fluídos supercríticos, normalmente metanol ($T_c=240^{\circ}\text{C}$ e $P_c= 80 \text{ bar}$) [39]. As

vantagens desta transesterificação é o facto de ser extremamente rápida, não utilizar catalisadores, evitar os gastos com água e produzir elevados rendimentos em ésteres metílicos. No entanto, apresenta elevados custos energéticos e de investimento devido às elevadas temperaturas e pressões processuais (T entre 239 e 285°C e P entre os 60 e 80 bar) [36-39].

A comparação entre os vários tipos de transesterificações encontra-se na tabela 2.7, de acordo com as variáveis mais importantes na produção de biodiesel.

Tabela 2.7 - Comparação dos diversos tipos de transesterificação na produção de biodiesel [36,37,39].

Variável	Catálise básica	Catálise ácida	Catálise enzimática	Catálise heterogénea	Álcool supercrítico
Temperatura da reação (°C)	60-70	55-80	30-40	180-220	239-285
Impacto dos FFA da MP	Sabões	Ésteres	Ésteres	Não influencia em caso de catálise ácida	Ésteres
Impacto da água da MP	Reações secundárias	Reações secundárias	Não influencia	Não influencia	-
Rendimento em FAME	Normal	Normal	Alto	Normal	Bom
Recuperação de glicerol	Difícil	Difícil	Fácil	Fácil	-
Purificação de FAME	Sucessivas lavagens	Sucessivas lavagens	-	Fácil	-
Custo do catalisador	Barato	Barato	Caro	Potencialmente barato	Não tem

Dos processos apresentados na tabela 2.7, o mais utilizado é biodiesel transesterificado por catálise básica. Apesar de ser um dos processos com mais passos de purificação é aquele que até agora leva a uma maior rentabilidade financeira. Para que esta transesterificação ocorra tem de garantir que o óleo vegetal contém baixo teor em FFAs e depois da transesterificação tem de purificar o FAME de modo a retirar resíduos de catalisador, sabões, metanol e glicerol.

Para produzir biodiesel purificado existem essencialmente cinco formas: lavagem húmida, lavagem a seco, processos membranares, reatores membranares ou ainda destilação reativa. Nos primeiros três, faz-se a transesterificação e depois sucedem-se vários processos para purificação do biodiesel. Já nos reatores membranares e na destilação reativa, o conceito é diferente na medida em que imediatamente após a transesterificação o biodiesel já sai purificado não sendo necessários processos de separação subsequentes.

Na lavagem húmida, o que mais se utiliza é água acidificada (com ácido fosfórico ou cítrico) onde se removem os resíduos de catalisador com o ácido presente na solução e ainda se retiram impurezas que são mais solúveis em água que no óleo como metanol e sabões. Pode ainda utilizar-se água destilada ou água desionizada para este efeito [36].

Já nas lavagens a seco existem várias opções entre elas, adsorção com sólidos (sílica, magnesol, entre outros), permuta iônica (com resinas iônicas) e extração líquido-líquido (líquidos iônicos e solventes eutéticos) [40]. Na tabela 2.8, comparam-se a lavagem húmida e lavagem a seco.

Tabela 2.8 - Comparação entre lavagem húmida e lavagem a seco [36].

Método de purificação	Vantagens	Desvantagens
Lavagem húmida	Simple e eficiente na purificação de biodiesel	Elevadas quantidades de água
	Remoção eficiente de glicerol e metanol	Exige utilização de água desionizada
	Remove compostos solúveis residuais e sabões	Possíveis formações de FFAs por hidrólise de ésteres
	Elevadas purezas de biodiesel (até 99%)	Custos energéticos para remover resíduos de água
	Pode ser combinada com solventes orgânicos para remover compostos hidrofóbicos	Possíveis emulsões devido aos sabões podem resultar em perdas de biodiesel
	Custos de operação menores em relação à lavagem a seco	Maior tempo de produção em relação à lavagem a seco
Lavagem a seco	Mais simples que a lavagem húmida	Maior área de implementação
	Menos processos de separação	O biodiesel poderá não atingir as normas
	Menores tempos de produção	Difícil separação do magnesol e biodiesel
	Sem risco de água no combustível	Difícil remoção de glicerol
	Eficiente a remover sabões	Difícil ou nenhuma remoção de metanol
	Menor área necessária de implementação	Menores custos de operação
		Usando resinas, estas poderão não ser reutilizáveis gerando resíduos

Nos processos membranares, destaca-se a filtração membranar que purifica o biodiesel após a transesterificação e ainda o processo com reatores membranares que produz imediatamente biodiesel puro. Contudo, estes processos ainda estão em desenvolvimento, sendo que existem poucas ou nenhuma aplicação à escala industrial [36,40].

Por fim, a destilação reativa tal como os reatores membranares, produz biodiesel com altas purezas não sendo necessário posteriores separações. Contudo, este processo ao contrário dos processos membranares já é aplicado industrialmente [40].

2.5. Técnicas de purificação de produto acabado

Dos processos referidos anteriormente o mais utilizado é a lavagem húmida, sendo que tipicamente consegue-se biodiesel dentro da especificação europeia EN 14214 alterando-se as formulações das matérias-primas à entrada.

Devido aos elevados gastos operacionais e ao objetivo de reduzir cada vez mais as emissões de gases de efeito de estufa é conveniente apostar-se em UCOs para produção de biodiesel. Como isto, obtém-se em produto de qualidade inferior à necessitada e tem de se recorrer a processos de purificação do biodiesel acabado, entre eles, a destilação e a filtração a frio.

Os objetivos das purificações do produto acabado passam por melhorar os parâmetros críticos discutidos no subcapítulo 2.2, exigidos pelas normas internacionais. Existem formas de resolver os problemas isoladamente: por exemplo existem filtros ou adsorventes que conseguem reduzir razoavelmente o teor de enxofre [41], o teor de água pode ser resolvido com melhores secagens com o respetivo aumento dos gastos energéticos, a contaminação total pode ser resolvida com clarificações, o FBT pode ser melhorado recorrendo a meio filtrante que filtra o biodiesel, a estabilidade à oxidação através da introdução de aditivos, mas não existem processos do mesmo género que consigam melhorar a quantidade de monoglicéridos saturados, diglicéridos, triglicéridos e FAME no produto final. Para além disso, resolver os problemas das formas descritas anteriormente implica ter vários processos isolados com respetivos custos energéticos e de investimento. Como tal, objetiva-se ter um processo que possa resolver todos os parâmetros em simultâneo.

Na filtração a frio, o biodiesel é sujeito a temperaturas baixas, cerca de 4°C [42], no qual se consegue que impurezas com elevado ponto de fusão desde ceras, proteínas, esteróis glicosídeos e monoglicéridos saturados sejam arrefecidas até abaixo do seu ponto de solubilidade no biodiesel. Com isto, melhoram-se as propriedades a frio do biodiesel como CP, CFPP e FBT [41,42]. É ainda possível remover contaminantes como glicerina livre, sabões, metais residuais e produtos resultantes da decomposição dos óleos o que se traduz em melhores estabilidades oxidativas [43]. Com este processo, devido a uso de adsorventes, pode reduzir-se ligeiramente o teor de enxofre, mas existe o risco de, aquando da utilização de matérias-primas degradadas, esta remoção não ser suficiente para satisfazer a norma [41,43].

Para o processo de filtração podem ser utilizados vários tipos de filtrantes como terras de diatomáceas, sílica (inerte e ativada), argilas de branqueamento, celulose, silicato de magnésio, magnesol e membranas. Dos últimos destacam-se as terras de diatomáceas [42].

A desvantagem da filtração a frio é que não resolve muitos outros parâmetros essenciais, como a contaminação total, teor de água, teor de glicéridos, teor de FAME, entre outros. Outras são a dificuldade de operação do uso do pó fino da sílica e o descarte do filtro contaminado. Este último é de extrema importância pois este filtro não tem reutilização e exige processos de separação complicados e potencialmente dispendiosos [43].

Outra forma de purifica o biodiesel e através de destilação. Esta realiza-se, geralmente, sobre vácuo e a elevadas temperaturas: pressão de 6 mbar e temperatura entre 240°C e 280°C [41]; pressão de 0,01 mbar e temperatura entre 90°C e 120°C [44]; pressão entre 4 e 7 mbar e temperatura entre 165°C e 215°C [45]; pressão de 0,05 mbar e temperatura de 110°C [46]. Na tabela 2.10, estão quantificados os resultados obtidos pelos autores consultados na literatura.

A destilação é bastante conhecida na indústria do biodiesel, sendo também considerada uma das formas mais promissoras para atingir as normas [47]. É especialmente útil por melhorar as qualidades a frio do produto (CP e CFPP) devido à remoção de monoglicéridos saturados e esteróis glicosídeos, reduzir o teor de glicéridos não reagidos [45,47], de água [47] e melhorar o teor de FAME [13,44,45]. Apesar de, tal como na filtração, haver perda de produto na destilação nesta existe uma utilização para o resíduo.

A destilação poderá ser potencialmente vantajosa para melhorar o índice de cetano. Um estudo realizado permitiu concluir que a destilação faz aumentar o índice de cetano devido à remoção de voláteis como água e metanol [46]. Contudo, noutro estudo realizado por Jon Van Gerpen em 2006 [27], com óleo de soja, verificou-se que não existe uma grande diferença neste índice entre biodiesel destilado e não destilado, sendo que a maior diferença entre ambos os combustíveis seria a estabilidade à oxidação, a qual terá tendência a diminuir no biodiesel destilado.

No entanto, na eventualidade do biodiesel oxidar então o índice de cetano aumentaria consideravelmente. Isto deve-se ao facto de combustíveis com maiores índices de cetano terem menores tempos de atraso na ignição, o que requer também menos tempo para a combustão total do combustível. Este atraso é diminuído com um maior teor de oxigénio na mistura, pois este facilita o início da combustão. Como tal, com o aumento dos compostos oxidados, aumenta também o teor de oxigénio e consequentemente o índice de cetano [27].

Com destilação é ainda possível reduzir o teor de enxofre [47], por este se encontrar sobre a forma de mercaptanos ou tiofenos [29], que como são compostos de baixo peso molecular, não são condensados com o biodiesel, saindo nas correntes de não condensáveis [29]. Podem ainda haver compostos sulfatados derivados de ácidos gordos livres com elevado peso molecular e neste caso os mesmos poderão ou não ser removidos, dependendo do tipo de ácido gordo do qual derivem [29,47].

Também o FBT e a contaminação total são potencialmente resolvidos com a destilação por nesta serem removidos compostos de elevado peso molecular, ceras, insaponificáveis, partículas poliméricas e sabões [41].

As maiores desvantagens da destilação passam pelos elevados custos de investimento, custos de operação [43] e ainda o decréscimo da estabilidade à oxidação. Este último deve-se ao facto de os tocoferóis presentes nos óleos vegetais, que como são compostos mais pesados, não são destilados com os FAME, saindo na base da coluna [41,43].

A comparação dos dois processos de purificação em função dos parâmetros críticos, ou de outros fatores relevantes, encontra-se na tabela 2.9.

Tabela 2.9 – Comparação qualitativa entre destilação e filtração a frio, para purificação de produto acabado.

Parâmetro	Destilação	Filtração a frio
Teor de FAME	+	-
FBT	+	+/-
CP	+	+
CFPP	+	+
Índice de cetano	+/-	-
Contaminação total	+	-
Teor de enxofre	+	+/-
Índice de acidez	+	+/-
Teor de fósforo	+	*
Teor de água	+	-
Estabilidade à oxidação	-	+
Teor de esteróis glicosídeos	+	+
Teor de monoglicéridos saturados	+	+
Teor de mono, di e triglicéridos	+	+
Custos de investimento	-	+
Custos de operação	+	+/-
Perdas de produtos	-	-
Utilização do resíduo	+	-

*Não se dispõe de informação suficiente para tirar conclusões

Tabela 2.10 – Variação dos parâmetros críticos obtidos na literatura com as respectivas condições de operação da destilação.

	Bradley Albin; 2014 [41]	Anna Iakovlieva; 2017 [45]	Simonet Torres; 2017 [13]	Nadezhda Zyaykina; 2009 [47]	Awais Bokhari; 2016 [46]
Parâmetro/Condição Operação	Estudo 1	Estudo 2	Estudo 3	Estudo 4	Estudo 5
T destilação (°C)	240 -280	165 - 215	190 - 220	-	110
P destilação (mbar)	6	4 – 7	15	-	1,5
Teor de FAME (% m/m)	-	+21%	+32%	-	+1%
FBT	-89%	-	-	-	-
CP (°C)*	-	-	-	-	-5°C
CFPP (°C)*	-	-	-	-	-2°C
Índice de cetano	-	-	-	-	+14%
Contaminação total (mg/kg)	-	-	-	-	-
Teor de enxofre (mg/kg)	-50%	-	-	-71%	-
Índice de acidez (mg KOH/g)	-19%	-	-70%	-	-18%
Teor de fósforo (mg/kg)	-	-	-	-	-
Teor de água (mg/kg)	-	-	-90%	-	-95%
Estabilidade à oxidação (h)	-	-	-	-57%	-70%
Teor de esteróis glicosídeos (mg/kg)	-	-	-	-	-
Teor de monoglicéridos (% m/m)	+8%	-100%	-	-	-
Teor de diglicéridos (% m/m)	-100%	-100%	-	-	-
Teor de triglicéridos (% m/m)	-100%	-100%	-	-	-

Variação (%) = [(Valor final – Valor inicial)/Valor inicial]x100; NA = Valor negligenciável ou que não se pode retirar conclusões.

*Variação medida em diferença de temperatura.

2.6. Simulações computacionais de destilação de biodiesel

Atualmente, já existem muitos modelos de simulação de reatores de transesterificação. Contudo, poucos existem de destilação de biodiesel.

Em 2006, na *Western Michigan University* [48], realizou-se uma simulação no qual foi definida uma conversão de triglicérido no reator de 95%. O triglicérido utilizado foi a trioleína e os pacotes de propriedades foram UNIQUAC e ELECNRTL. Este estudo contava com uma unidade de purificação de biodiesel através de destilação.

Em 2009, na *Rice University* [49], foi feito um estudo similar nos quais se obtiveram resultados idênticos, contudo neste não é descrito o pacote de propriedades.

Em 2010, na *Los Andes University* [50], fez-se um estudo total a uma unidade incluindo destilação, contudo não são descritas algumas condições operacionais.

Em 2012, na *University of Nebraska* [51], fez-se um trabalho de otimização de fábricas de biodiesel, contando com destilação de biodiesel. Utilizou um pacote de propriedades diferente de todos os outros, nomeadamente UNIFDMD

Na base de dados do programa *Aspen Plus* [52], também existe uma simulação disponível que utiliza como pacote de propriedades UNIFDMD. Nesta não é assumida uma conversão no reator, mas sim cinéticas para as reações da transesterificação (tabela 2.11) e utiliza um ainda perfil variado de triglicéridos.

Em nenhuma das simulações se teve em conta compostos de enxofre, antioxidantes, esteróis glicosídeos e FFAs e em todas se obteve quantidades desprezáveis de glicéridos na corrente de FAME purificada.

Tabela 2.11 - Reações da transesterificação e respetivos parâmetros cinéticos [52].

Reação	k ($T_0=50^{\circ}\text{C}$, s^{-1})	E (kcal/mol)
Triglicéridos \rightarrow Diglicéridos	0,02311	13,5
Diglicéridos \rightarrow Monoglicéridos	0,10659	17,4
Monoglicéridos \rightarrow FAME	0,05754	6,2

Em todas as simulações computacionais realizadas por autores da literatura (tabelas 2.12 e 2.13) foram possíveis obter teores de FAME superiores a 98% (m/m), mas obtendo sempre elevados teores de FAME no resíduo. Em todos os estudos, o teor de FAME no resíduo foi igual ou superior a 25%. Estes resultados, vão de acordo com outros estudos científicos da literatura como os de *Anna Iakovlieva em 2017* [45] e *Awais Bokhari em 2016* [46], nos quais se atingem valores de 99% em FAME no destilado (tabela 2.10).

Tabela 2.12 - Comparação de parâmetros entre simulações da literatura.

Estudo	Conversão/ Cinética	Catálise	Tout coluna (°C)	P coluna (mbar)	FAME in (% m/m)	FAME out (% m/m)	FAME na base (% m/m)	Razão de refluxo	Nº andares	Pacote propriedades
Casey Lick; 2006 [48]	Conversão de 95%	Básica - MeONa	178	100	94	99,8	30	2	5	UNIQUEAC/ ELECRTL
Daniel Cohan; 2009 [49]	Conversão de 95%	Básica - MeONa	-	-	94,7	99,8	30	-	-	-
F. Velosa; 2010 [50]	Conversão de 95%	Básica - MeONa	193	100	98,6	99,3	58,4	-	-	UNIQUEAC
Nghi Nguyen; 2012 [51]	Conversão de 95%	Básica - MeONa	-	80	93,9	98	28	1 ou 2	4	UNIFDMD
Aspen Tech [52]	Cinética de reação	Básica - MeONa	148	100	96,6	99,7	25	1	6	UNIFDMD

Tabela 2.13 - Comparação entre compostos presentes nas simulações da literatura.

Estudo	Triglicérido base	Mono, di e triglicéridos	Glicerol e Metanol	Outros*
Casey Lick; 2006 [48]	Trioleína	Sim	Sim	-
Daniel Cohan; 2009 [49]	Trioleína	Sim	Sim	-
F. Velosa; 2010 [50]	Trioleína	Sim	Sim	-
Nghi Nguyen; 2012 [51]	Trioleína	Sim	Sim	-
Base de dados [52]	Vários	Sim	Sim	-

*FFAs, sabões, antioxidantes, esteróis glicosídeos e enxofre

2.7. Tecnologias de destilação de biodiesel

Este capítulo tem como objetivo identificar as tecnologias atuais para destilação de biodiesel. São vários os motivos que podem levar à escolha de cada uma delas como tal, estudar detalhadamente as colunas utilizadas é um ponto-chave na escolha do licenciador.

Dependendo do objetivo da separação podem-se usar colunas de destilação como Colunas de Pratos (*Tray Columns*), Enchimento (*Packed Columns*) ou de Parede Dividida (*Divided Wall Columns*).

Existem diferenças entre destilação e evaporação. Nomeadamente, uma destilação pode contar com um ou mais estágios de equilíbrio devido às correntes de refluxo e de retorno do reebulidor. Este efeito faz com que a alimentação possa entrar na coluna de várias formas: líquido, líquido saturado, vapor saturado ou vapor sobreaquecido. Já uma evaporação conta apenas com um estágio, não havendo a força motriz de separação devido aos contactos com as correntes de refluxo e de retorno do reebulidor. Consequentemente, trata-se de evaporar compostos ou correntes que são alimentados a uma coluna no estado líquido.

No caso do biodiesel, qualquer um dos processos (evaporação e destilação) se pode aplicar, sendo que cada um terá as suas vantagens e desvantagens que serão discutidas mais à frente neste capítulo. De seguida apresenta-se as tecnologias de evaporação: Evaporadores Descontínuos (*Jacketed Batch Evaporators*), Evaporadores Verticais de Tubo Curto (*Short-Tube Vertical Evaporators*), Evaporadores de Circulação Forçada (*Forced Circulation Evaporators/Suppressed Boiling Evaporator*), Evaporadores Tubulares de Filme Ascendente ou Descendente (*Rising and Falling Film Tubular Evaporators*), Evaporadores Rotativos de Filme Fino Verticais ou Horizontais (*Vertical and Horizontal Agitated Thin Film Evaporators*) e Evaporadores de Placas (*Plate and Frame Evaporators*) [53,54].

As Colunas de Pratos normalmente apresentam dificuldades de operação na presença de espumas ou de compostos propícios a *fouling*. Para além disso, devido ao elevado ponto de ebulição do biodiesel e para evitar degradação térmica do produto como por exemplo polimerização, é necessária uma operação sobre forte vácuo. Devido à baixa pressão sentida na coluna gera-se uma grande velocidade da fase gasosa que pode resultar no arrastamento de líquido por parte do vapor, neste tipo de tecnologia. Por conseguinte, as Colunas de Pratos não são utilizadas para este fim [53,54].

Nos últimos anos têm aparecido as Colunas de Parede Dividida, contudo estas servem para processos em que se queiram separar mais do um componente da mistura inicial. Um exemplo seria o fracionamento de biodiesel, sendo que numa primeira fase este seria destilado (idêntico a uma destilação típica) e numa segunda fase seria dividido em frações de ésteres metílicos C16 e C18. Tipicamente, seriam necessárias duas colunas para este serviço, a primeira teria como função pré-fracionar e a segunda fazer o fracionamento principal. No entanto, as Colunas de Parede Divida permitem fazer tudo isto numa coluna só. Como neste caso apenas se pretende destilar o biodiesel e não o fracionar, esta tecnologia também não se aplica.

Os Evaporadores Descontínuos são também desconsiderados, pois pretende-se que a destilação funcione em contínuo. Os Evaporadores Verticais de Tubo Curto também não são utilizados pois estes não são apropriados para grandes capacidades. Pela mesma razão anterior, são da mesma maneira desconsiderados os Evaporadores de Placas [53,54].

Os Evaporadores de Circulação Forçada necessitam de aquecimento do líquido numa pressão superior à de operação, o que resulta num superaquecimento, de modo a evitar cristalização de sólidos. Depois, este é enviado para um separador, onde a pressão do líquido é rapidamente reduzida, resultando numa evaporação *flash* [55]. Como tal, estes tipos de equipamentos são mais apropriados para alimentações que contenham altos teores em sólidos. Consequentemente, também não são utilizados para destilar o biodiesel.

Os Evaporadores Rotativos de Filme Fino Horizontais trazem algumas vantagens típicas das colunas rotativas de filme, como terem a capacidade de operar com compostos muito viscosos (até 500 000 cP) e termosensíveis e resistência ao *fouling*. Contudo, acarretam a grande desvantagem de trabalharem com baixas taxas de evaporação. Desta forma é uma tecnologia que não se utiliza para este caso por se tratar de elevados caudais de destilado [53,56].

Já as Colunas Tubulares de Filme Ascendente poderiam ser uma opção para a destilação de biodiesel, contudo não se utilizam. Isto deve-se ao facto de que, comparando diretamente com as colunas Tubulares de Filme Ascendente, têm desvantagens que a incapacitam. Nomeadamente, por se tratar de um filme que ascende no sentido oposto ao da gravidade, o líquido tem mais dificuldades a ascender na coluna. Consequentemente aumenta-se o volume de líquido retido na base na coluna o que resulta num maior separador gás-líquido do equipamento. Esta acumulação tem tendência a pressurizar hidrostáticamente o líquido aumentando assim o seu ponto de ebulição. Devido a este último, as Colunas de Filme Ascendente necessitam de maiores diferenças de temperatura ($\Delta T_{\min}=14^{\circ}\text{C}$) que as de Filme Descendente (não tem limitação de ΔT), que aumentam os gastos energéticos e por vezes limitam e/ou impossibilitam um serviço com vários efeitos [53,56].

Devido ao percurso descendente da película, por gravidade, nas Colunas de Filme Descendente, o vapor forma-se no centro da coluna e consequentemente o seu momento linear faz com que a película se torne cada vez mais fina o que leva a menores tempos de residência que as Colunas de Filme Ascendente [53].

As desvantagens anteriormente referidas fazem com que estas colunas sejam mais apropriadas para pequenas capacidades ou serviços que exijam baixas taxas de destilado [53].

Por fim, sobram as tecnologias mais relevantes para a destilação de biodiesel:

- Colunas de Enchimento (*Packed Distillation Columns*)
- Colunas Tubular de Filme Descendente (*Falling Film Columns*)
- Colunas Rotativas de Filme Fino (*Agitated Thin Film Columns ou Wiped Film Column*)
- Colunas Rotativas de Filme Fino com condensador interno (*Short-Path Columns ou Molecular Distillation Columns*)

Na tabela 2.14, estão comparadas qualitativamente as colunas de destilação.

Colunas de enchimento

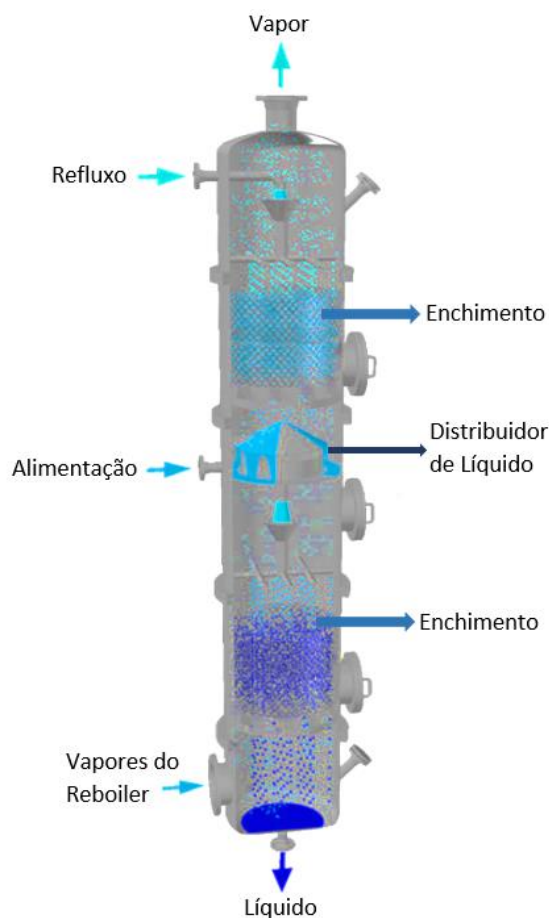


Figura 2.2 - Esquema de uma coluna de enchimento [56].

Dependendo do serviço para o qual a coluna está destinada, a alimentação pode entrar perto do topo, na base ou no centro da coluna. Pode ainda contar com condensador e reebulidor de modo a retirar ou fornecer energia ao sistema, respetivamente. Para além disso, estes equipamentos permitem que haja corrente de retorno à coluna que por sua vez permite que haja estágios de equilíbrio vapor-líquido. O líquido existente na coluna circula no enchimento, deixando-o molhado, sendo que o vapor atravessa esta superfície molhada onde ocorre a transferência de massa [57].

Estas colunas consistem num enchimento, que pode ou não ser metálico, estruturado ou aleatório, e que tem como objetivo facilitar a transferência de massa entre as fases de vapor e líquido. No biodiesel o enchimento mais utilizado é o estruturado.

Obtêm-se grandes purezas dos compostos que se desejam separar, devido à elevada força motriz causada pelo contacto com correntes de refluxo e de retorno do reebulidor. Para além disso, podem ser seletivas aos compostos pretendidos adaptando as condições operacionais, como razão de refluxo, temperaturas e pressões.

As grandes vantagens destas colunas são: os baixos custos de investimento quando comparada com outras, apresentam baixas quedas de pressão o que permite boas operações sobre vácuo, terem elevadas seletividades nas separações, permitirem obter elevadas purezas do produto desejado e apresentarem uma elevada transferência de massa. Esta última, e

comparando com as colunas de filme, tornam as colunas de enchimento potencialmente vantajosas por necessitarem de produzir menores quantidades de resíduo para atingir uma mesma pureza.

O enchimento, apesar de melhorar o contacto das fases, torna-se menos eficiente quanto à transferência de calor comparando com as colunas de filme. Isto deve-se ao facto da distância que tem de ser percorrida pelo calor ser muito maior, nestas colunas, quando comparadas com as de filme, em que a transferência de calor é feita ao longo de uma película fina. Com isto, vem um maior tempo de residência, nas colunas de enchimento, que pode ser prejudicial quando se trata de compostos termosensíveis.

Este tipo de tecnologia, em relação à tecnologia de filme, é mais propenso a inundar, menos resistente a compostos viscosos, espumas e compostos com apetência para *fouling*. Pode ainda ter elevadas quedas de pressão o que dificulta as separações.

Por fim, outra desvantagem é que o facto de serem tão personalizadas para um tipo de serviço podem tornar-se mais difíceis de ser adaptadas a outros casos [58].

Colunas Tubulares de Filme Descendente

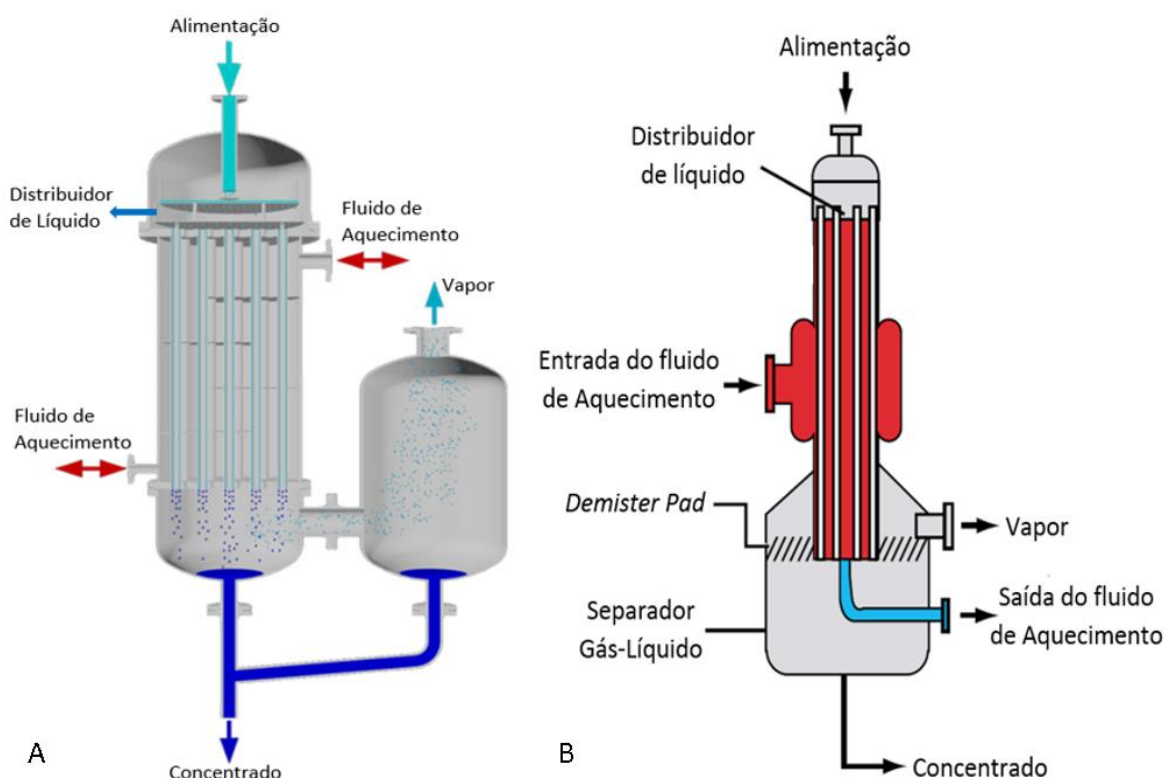


Figura 2.3 - Esquema de uma coluna tubular de filme fino descendente com separador exterior (A) [56] e coluna tubular de filme fino descendente com separador acoplado (B) [55].

O líquido é alimentado no topo da coluna e distribuído para os tubos, no sentido descendente, através de um distribuidor (usualmente um prato metálico perfurado). É neste último, que o líquido é forçado a movimentar-se ao longo da parede dos tubos formando um filme, sendo que o tubo não está então cheio de líquido. O vapor gera-se no percorrer dos tubos

saindo posteriormente no separador e o concentrado remanescente sai na base da coluna. O fluido de aquecimento circula no corpo da coluna.

Pode haver duas disposições diferentes do separador gás-líquido: Exterior à coluna que é normalmente mais comum para baixas quantidades de líquidos (figura 2.3 A), ou de outra forma, fazer parte da própria coluna para elevadas quantidades de líquidos (figura 2.3 B). Um separador gás-líquido exterior à coluna tem a vantagem de ser mais facilmente aberto, permitindo uma maior acessibilidade para manutenção e limpeza.

Podem ser utilizadas isoladamente para processos de evaporação ou podem ser reebulidores de outras colunas de destilação, sendo que neste último não necessitam de um separador gás-líquido, pois a base da coluna a que estão ligados já o tem.

São conhecidas por atingirem pressões muito baixas (até 1 mbar), elevados caudais de alimentação e destilado, apropriadas para compostos termosensíveis devido ao baixo tempo de residência na coluna e podem trabalhar sobre vários efeitos o que permite poupar energia [54,59]. Também são tecnologias simples, sem motores ou peças rotativas e robustas o que tornam os seus custos de manutenção bastante baixos. Por fim, por não terem limitação de diferença de temperatura, conseguem trabalhar com vários efeitos, permitindo assim uma elevada redução dos custos energéticos [53,56].

No entanto, não funcionam bem com compostos viscosos e comparando com as colunas rotativas não têm tanta resistência ao *fouling* [54].

Colunas Rotativas de Filme Fino

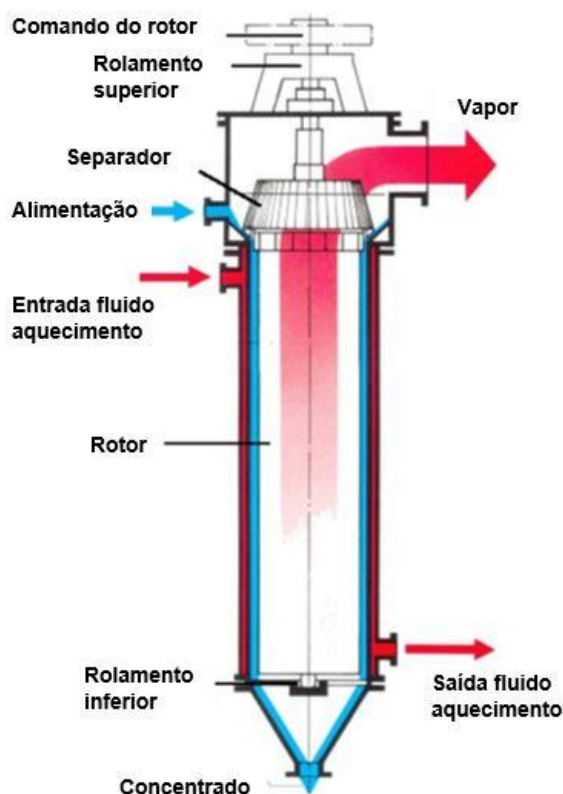


Figura 2.4 - Esquema de uma coluna rotativa de filme fino [58].

A alimentação entra no topo e é distribuída de forma rotativa na coluna. Na figura 2.5, está representada uma visão do topo da coluna. O equipamento tem um rotor interno com lâminas que arrastam/varrem o líquido das paredes mantendo uma película muito fina. Depois de gerado o vapor, este entra através do rotor perfurado e de seguida segue para o topo da coluna. O concentrado remanescente sai na base da coluna.

Trabalha com pressões relativamente baixas (até 1 mbar), consegue altas taxas de evaporação e devido à agitação na coluna tem a capacidade de lidar com sólidos e produtos viscosos sem que se crie *fouling* ou pontos quentes nas paredes [53,56,58,59].

A agitação permite criar um filme bastante fino o que aumenta substancialmente a eficiência da transferência de calor. Com isto, consegue-se tempos de residência muito baixos, inferiores a todas as tecnologias referidas anteriormente. Note-se que este último faz com que esta tecnologia seja muito apropriada lidar com produtos termosensíveis [53,56,58].

No entanto, por não serem colunas tubulares, têm uma menor área específica e, portanto, uma área de transferência de calor limitada. Por conseguinte, são menos adaptáveis a altas capacidades, sendo que por vezes para ser possível trabalhar com caudais elevados há que recorrer a várias colunas, aumentando assim consideravelmente o investimento. São tipicamente mais caras [54] e apresentam maiores custos de manutenção que as de Enchimento e de Filme Descendente por terem *designs* mais complexos, partes rotativas e motores [53, 55,60,61].

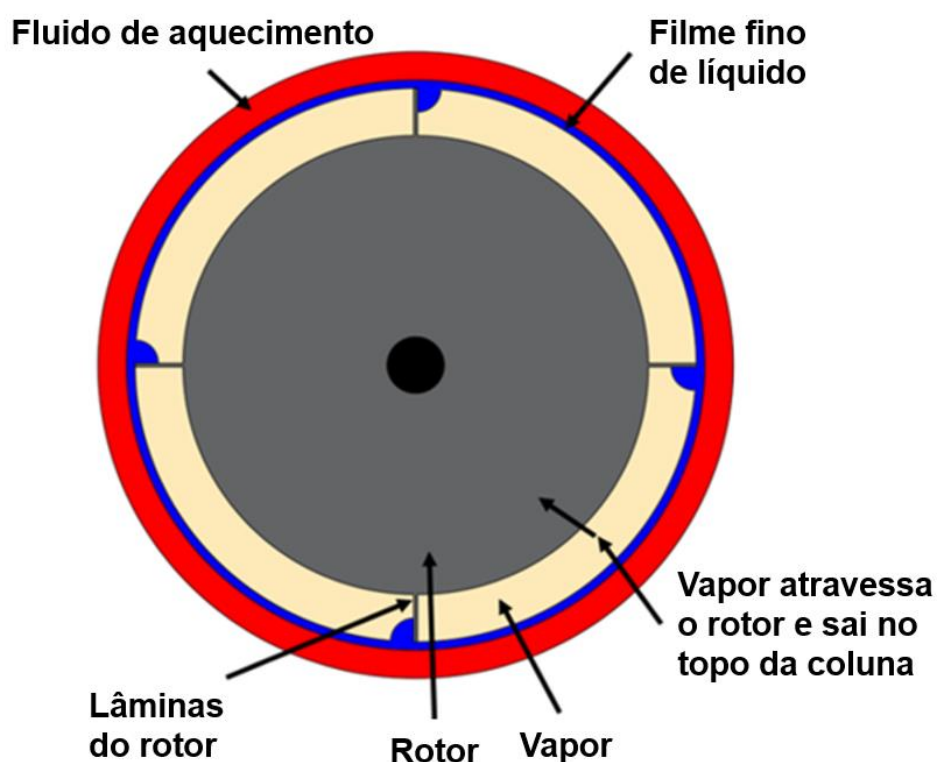


Figura 2.5 - Corte de uma coluna rotativa de filme fino.

Colunas Rotativas de Filme Fino com condensador interno

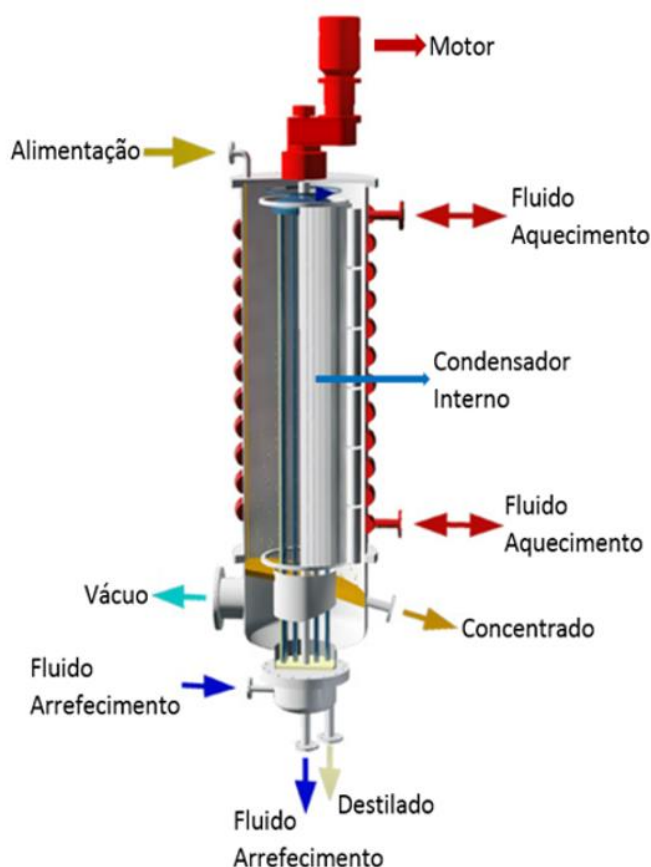


Figura 2.6 - Esquema de uma coluna rotativa de filme fino com condensador interno [56].

Como o nome indica são muito semelhantes às referidas no tópico anterior com a exceção de terem condensadores internos. Na figura 2.7, está representada uma visão do topo da coluna.

O vapor depois de gerado, também segue para dentro do rotor perfurado, só que ao contrário das colunas anteriores, o mesmo é imediatamente condensado na parte exterior dos tubos do condensador interno. Este último encontra-se dentro da coluna acoplado ao eixo do rotor. Por fim, tanto o concentrado como o destilado líquido saem na base.

Além das vantagens típicas das colunas rotativas, estas conseguem tempos de residência ainda menores devido aos vapores serem imediatamente condensados evitando quedas de pressão. Ao limitarem as quedas de pressão, previnem o aumento das temperaturas de ebulição e com isto tornam as evaporações mais rápidas. A condensação interna faz com que sejam as que conseguem menores pressões de operação (até 0,001 mbar) [56,59].

As desvantagens das Colunas de Filme Fino também se refletem nesta tecnologia e para além disso são as mais caras de todas apresentadas anteriormente [54].

Como o condensador é interno a rentabilização energética pode tornar-se complicada, isto é, por exemplo aproveitar-se o calor latente do destilado. Uma maneira de o fazer seria em

vez de se refrigerar com utilidade (por exemplo, água de refrigeração), utilizar-se a alimentação como fonte de arrefecimento.

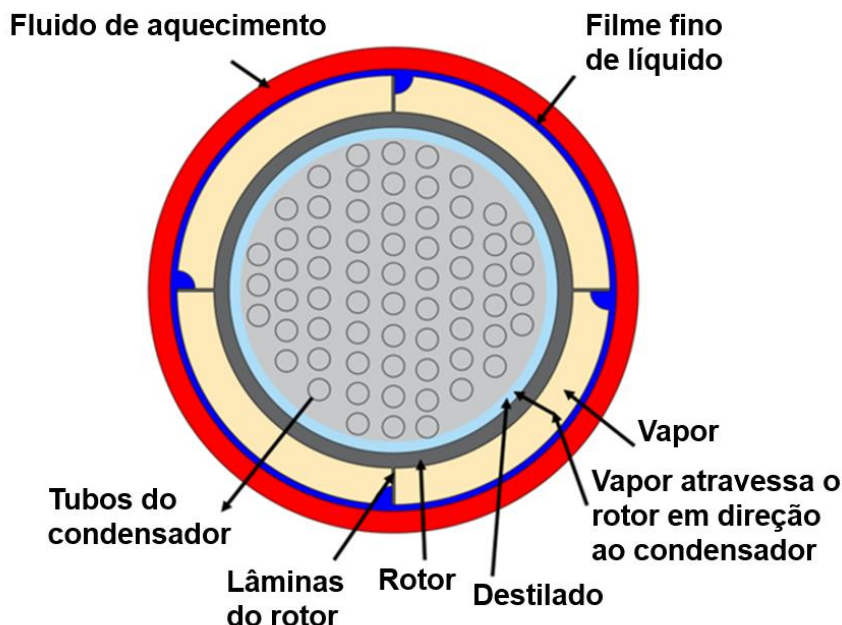


Figura 2.7 - Corte de uma coluna rotativa de filme fino com condensador interno.

Contudo, para uma determinada evaporação é necessária uma dada área de transferência na coluna, e como o condensador é interno, as dimensões deste ficam limitadas pelas próprias dimensões da coluna. Quer isto dizer que, para um dado condensador, será necessária uma respetiva força motriz de arrefecimento (diferença de temperatura) a qual poderá não ser satisfeita pela temperatura inicial da corrente de alimentação [60].

Tabela 2.14 - Comparação entre as tecnologias de destilação de biodiesel.

Parâmetro	Pratos	Enchimento	Falling Film	Rising Film	Wiped Film	Short-Path
Lavagem e Manutenção	Fraco	Razoável	Muito Bom	Muito Bom	Bom	Razoável
Capacidade	Bom	Muito Bom	Bom	Razoável	Fraco	Fraco
Presença Sólidos	Muito Fraco	Muito Fraco	Fraco	Fraco	Muito Bom	Muito Bom
Presença <i>Fouling</i>	Muito Fraco	Razoável	Bom	Bom	Muito Bom	Muito Bom
Presença <i>Foaming</i>	Muito Fraco	Razoável	Bom	Razoável	Muito Bom	Muito Bom
Área Transferência Calor	Bom	Muito Bom	Muito Bom	Muito Bom	Fraco	Fraco
Eficiência Transferência Calor	Razoável	Razoável	Bom	Bom	Muito Bom	Muito Bom
Tempo de Residência	Fraco	Razoável	Bom	Bom	Muito Bom	Muito Bom
Capacidade de Vácuo	Razoável	Bom	Bom	Bom	Bom	Muito Bom
Compostos Termossensíveis	Fraco	Razoável	Bom	Bom	Muito Bom	Muito Bom
Compostos Viscosos	Muito Fraco	Razoável	Bom	Bom	Muito Bom	Muito Bom
Capacidade <i>Turndown</i>	Fraco	Fraco	Razoável	Razoável	Muito Bom	Muito Bom
Seletividade nas Separações	Bom	Muito Bom	Fraco	Fraco	Fraco	Fraco
Versatilidade de Processos	Fraco	Razoável	Bom	Bom	Bom	Bom
Custos de Investimento	Normal	Baixo/Normal	Normal	Normal	Elevado	Muito Elevado

Classificações de qualidade: **Muito Fraco**; **Fraco**; **Razoável**; **Bom**; **Muito Bom**

Classificações de custo: **Muito Baixo**; **Baixo**; **Normal**; **Elevado**; **Muito Elevado**

3. Metodologias, materiais e métodos experimentais

As componentes experimentais deste trabalho consistiram na realização de destilações de biodiesel em laboratório e ainda uma simulação computacional de uma unidade industrial de destilação. Foram ainda estabelecidos contactos diretos com licenciadores de tecnologia de modo a determinar-se o investimento total e ainda obter as suas estimativas para os valores dos parâmetros críticos. Na figura 3.1, apresenta-se o percurso seguido ao longo deste trabalho organizado temporalmente.

Os ensaios laboratoriais realizados têm como objetivo entender como variam os parâmetros considerados críticos na produção e comercialização do biodiesel, contudo, tratam-se de destilações *batch* e não contínuas. Tentou-se aproximar as condições operacionais às de uma unidade industrial. É de salientar que não se simulou uma total unidade industrial, pois isto implicaria um sistema em contínuo e com outros equipamentos que não fizeram parte desta instalação.

Por outro lado, a simulação computacional em *Aspen Plus* tem o intuito de replicar a unidade de destilação de biodiesel. A ferramenta foi desenvolvida com a licença de utilização da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa.

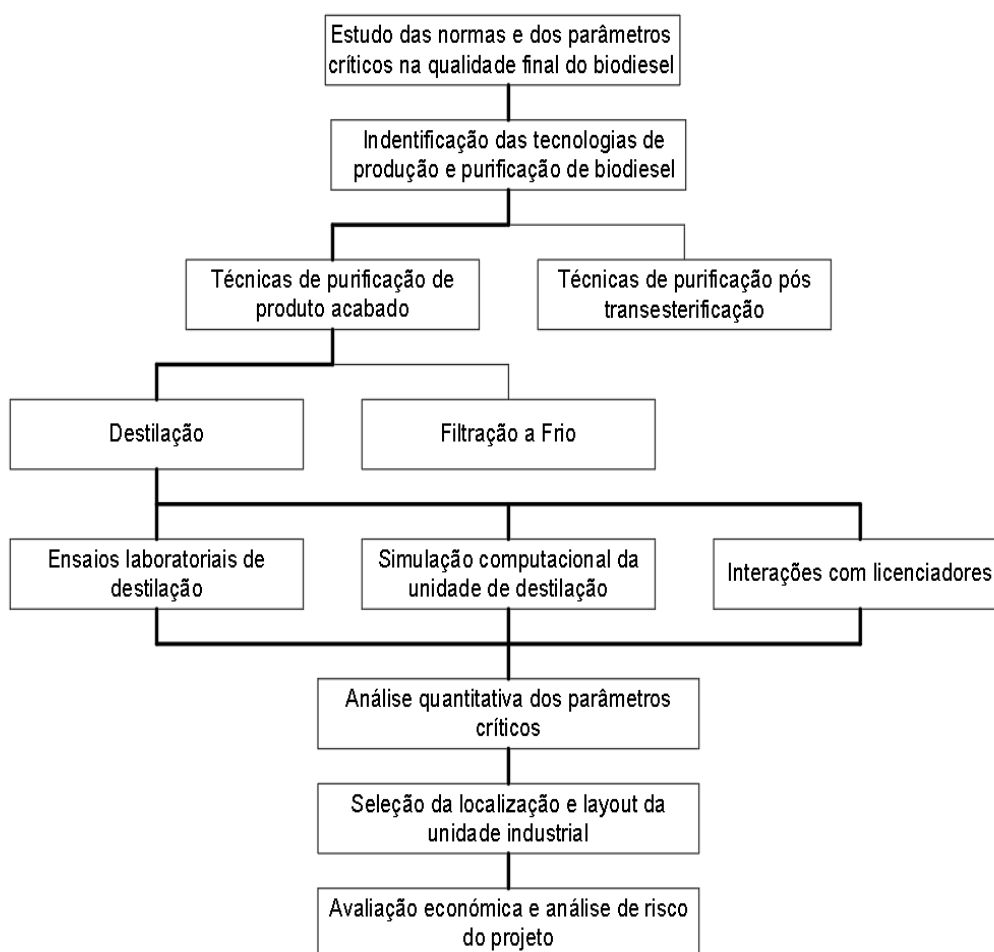


Figura 3.1 - Metodologia seguida ao longo do trabalho, por ordem temporal.

3.1. Procedimento experimental

Os ensaios foram realizados num destilador automático *Herzog HDV 632* existente no laboratório da empresa. Os materiais utilizados foram os seguintes:

- Balão de 3 bocas
- Suporte do balão
- Coluna recetora de líquido (*Receiver column*)
- Anel distribuidor de líquido
- *Boiling pebbles*
- Massa de vácuo (lubrificante para selagem)

Na figura 3.2, encontram-se imagens dos materiais utilizados nos procedimentos experimentais.



Figura 3.2 – Material utilizado nos ensaios experimentais de destilação de biodiesel; A: Massa de vácuo, B: Boiling Pebbles, C: Coluna recetora com anel montado e D: Balão de 3 bocas e respetivo suporte.

A quantidade de amostra foi calculada de acordo com as quantidades necessárias para os métodos experimentais dos parâmetros que se queriam analisar (tabela 3.1).

O aparelho foi programado de modo a ter condições operatórias específicas (tabela 3.2). As mesmas são idênticas às utilizadas pela norma de resíduo carbonoso ASTM D1160. Contudo, nesta última, a percentagem de resíduo é de 1%, enquanto para este trabalho se utilizou 5%.

Tabela 3.1 - Quantidades de amostra necessárias para realizar os métodos de ensaio de cada parâmetro segundo a norma EN 14214.

Parâmetro	Quantidade (mL)	Destilado 1 (mL)	Resíduo 1 (mL)
Teor de FAME	1	1	1
FBT	400	400	-
CP	45	45	45
CFPP	45	45	45
Índice de cetano	500	500	-
Contaminação total	300	300	-
Teor de enxofre	20	20	20
Índice de acidez	14	14	14
Teor de fósforo	5	5	5
Teor de água	1	1	1
Estabilidade à oxidação	3	3	3
Teor de esteróis glicosídeos	10	10	20
Teor de mono, di e triglicéridos	1	1	2
Poder calorífico	50	-	50
TOTAL	1395	1345	195

Tabela 3.2 - Condições operatórias utilizadas nos ensaios laboratoriais.

Parâmetro operatório	Valor
Taxa de aquecimento 1 (K/min)	8
Taxa de aquecimento 2 (K/min)	7
Temperatura de mudança de taxa de aquecimento (°C)	100
Caudal de destilado (mL/min)	7
Temperatura de operação (mbar)	13,3
Temperatura de saída do destilado (°C)	60
Percentagem de destilado (% m/m)	95
Percentagem de resíduo (% m/m)	5

Depois do contacto com os licenciadores determinou-se que uma percentagem típica de resíduo na coluna seria de 5 (%m/m).

Como são necessários cerca de 195 mL de resíduo para serem realizados os métodos da norma, e estes representam cerca de 5% do volume inicial, então teria de se destilar cerca de 4 litros de UCOME. Contudo, antecipando perdas acentuadas devido à elevada viscosidade do resíduo e de modo a ter uma quantidade de excesso por segurança, decidiu-se destilar cerca de 10 litros. Foi então retirada uma amostra com este volume de um tanque de armazenamento no dia 21/06/2018, sendo que o UCOME se encontrava no tanque há cerca de 10 dias.

Ao destilar-se 10 litros, sabendo que 5% do volume inicial era resíduo, então o destilado representaria 95% do volume inicial. Como tal, iria obter-se 9,5 litros de destilado. Como a coluna recetora de líquido no equipamento, tem uma capacidade máxima de 200 mL de destilado, tiveram de ser realizados 49 ensaios de modo a obter-se as quantidades desejadas.

Os destilados foram colocados em vários recipientes de 1 litro cada. Já o resíduo foi colocado num recipiente único, também de 1 litro.

O método experimental é descrito de seguida:

1. Homogeneizar o frasco de UCOME antes de adicionar;
2. Pesar 170 g de UCOME num balão de 3 bocas;
3. Inserir 3 ou 4 *boiling pebbles* no balão de 3 bocas;
4. Introduzir uma pequena quantidade de massa de vácuo na boca central do balão de 3 bocas e na boca da coluna recetora de líquido;
5. Introduzir o balão de 3 bocas no destilador e aproximar a base de aquecimento;
6. Introduzir o anel distribuidor de líquido no topo da coluna recetora e inserir a mesma no aparelho;
7. Introduzir o medidor de temperatura numa boca lateral do balão de 3 bocas;
8. Fechar a porta do aparelho e dar início à operação;

Na figura 3.3 encontra-se a disposição total da montagem.



Figura 3.3 - Montagem do destilador.

A operação decorre na sua totalidade de forma automática, sendo que no final apenas se tem de retirar o balão e a coluna recetora e introduzir os líquidos nos devidos recipientes.

Na figura 3.4, é possível verificar as diferenças visuais entre o UCOME inicial, destilado do UCOME e resíduo da destilação.

Um dos objetivos do estudo experimental é determinar a flexibilidade de uma unidade de destilação. Como tal, é conveniente ter uma má qualidade de matéria-prima na alimentação deste processo. Desta forma, antes de se proceder aos ensaios, testou-se o UCOME existente na empresa segundo a norma EN 14214. Os ensaios experimentais segundo a norma EN 14214,

foram feitas pelo laboratório da empresa. Na tabela I.1 do Anexo I, mostram-se os resultados obtidos.

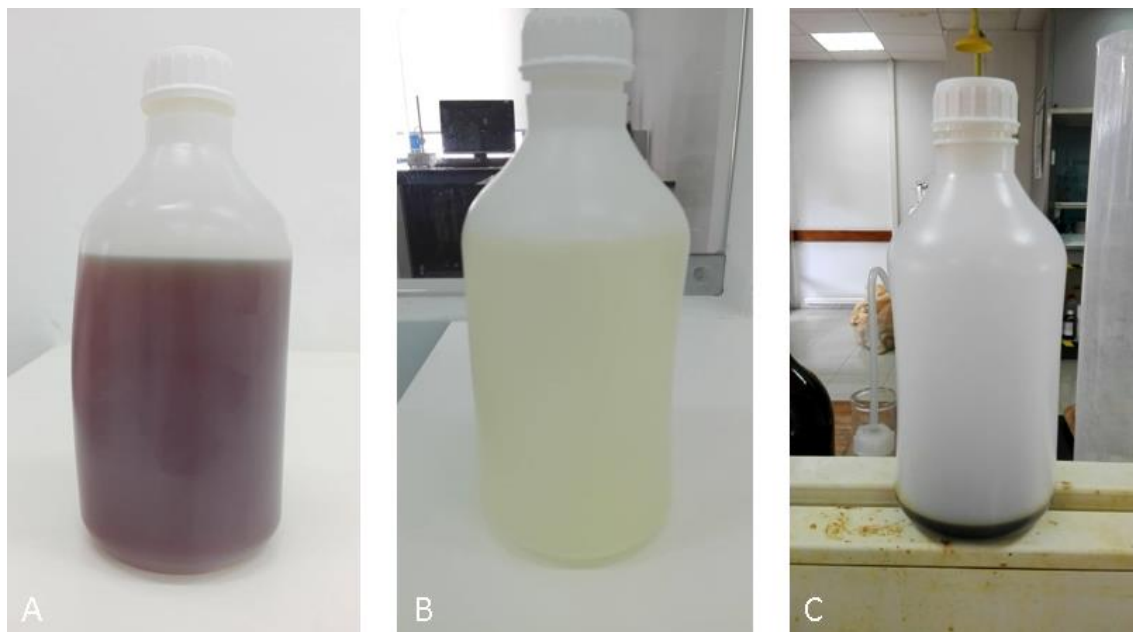


Figura 3.4 – Diferenças visuais dos líquidos antes e depois da destilação; A: UCOME inicial, B: Destilado do UCOME e C: Resíduo da destilação.

Pela análise dos resultados (tabela I.1 do Anexo I) é possível verificar que todos os parâmetros estão dentro da norma, apesar de se tratar de um biodiesel proveniente de matérias-primas degradadas. Como tal, poderão haver alguns parâmetros dos quais se vão retirar poucas conclusões devido à boa qualidade do UCOME.

Foi efetuado um segundo ensaio com UCOME de pior qualidade (UCOME 2). Este resulta de uma amostragem antiga de 10 litros retirados do topo do tanque de armazenamento em Fevereiro de 2010. Foram apenas analisados os parâmetros mais relevantes para o ensaio, tabela I.2 do Anexo I.

Para o UCOME 2 é possível verificar que alguns parâmetros estão fora na norma EN 14214, entre eles: Teor de FAME, Estabilidade à oxidação, Índice de acidez e Teor de enxofre. Já o FBT não está fora da especificação da norma por não constar nesta, mas apresenta um valor muito elevado. Consequentemente, será também interessante analisar as qualidades do destilado e do resíduo, provenientes do UCOME 2.

Foram então realizadas mais 5 destilações laboratoriais seguindo o método descrito anteriormente.

3.2. Simulação computacional da unidade de destilação

A simulação da unidade industrial tem como objetivo entender como poderão variar os parâmetros críticos na destilação utilizando valores operacionais que se consideraram ser os mais aproximados da realidade. Depois poder-se-á comparar com os resultados previstos pela literatura, pelos licenciadores e pelas destilações laboratoriais.

Em primeiro, desenvolveu-se a transesterificação, depois o processo de purificação por lavagem húmida e por fim fez-se purificação final de biodiesel com recurso à destilação.

As condições operacionais utilizadas e os balanços de massa e energia desde a transesterificação até à unidade de destilação, estão presentes na figura I.1 do Anexo I, por motivos de confidencialidade. Para os reatores da transesterificação considerou-se as mesmas reações e respetivas cinéticas apresentadas na tabela 2.11.

O pacote de propriedades NRTL (*Non-random two liquid*) seria a opção ideal para desenvolver uma unidade de destilação, contudo, para poder ser aplicado são necessários coeficientes binários de que o programa não dispõe. Estes poderiam ser estimados através da base de dados do NIST (*National Institute of Standards and Technology*), mas esta base de dados não contém os compostos utilizados neste trabalho, nomeadamente os glicéridos e a trioleína.

Foi então utilizado o método UNIFDMD (*Unifac modified by Dortmund*). Caracteriza-se por ser indicado para líquidos, contudo, não tem na sua base de dados algumas propriedades físicas de sólidos. Como tal, seja em componentes que já existam no *software* e que não se disponha das suas propriedades, seja nos novos que foram adicionados, parametrizou-se o *software* para estimar as propriedades físicas dos componentes. Para tal, no painel de *Properties*, selecionou-se a opção *Estimation* e depois acionou-se a opção *Estimate All Missing Properties*. Com isto, o programa calculará as interações binárias. Para além disso em *Properties > Methods > Parameters > Pure Component*, adicionaram-se todas as opções para estimar as propriedades físicas.

Foi ainda necessário calcular a estrutura molecular dos compostos e depois definir todas as ligações químicas existentes nas moléculas. Para tal, utilizou-se a opção de *User Defined* em *Properties > Components > Specifications*. Depois, selecionou-se a opção *Calculate Bonds* em *Properties > Molecular Structure*, para os componentes criados. Na tabela 3.3, estão representados todos os componentes utilizados e criados no programa.

Apesar da simulação dispor de um variado perfil de triglicéridos optou-se por utilizar apenas um, a trioleína, como molécula modelo. Contrariamente a todos os trabalhos de simulação analisados na literatura, neste caso não se utilizou hidróxido de sódio para gerar o catalisador (fazendo-se reagir o hidróxido de sódio com metanol), utilizando-se diretamente o metilato de sódio. Nesta empresa, o catalisador é uma solução de hidróxido de sódio com metanol, sendo que a mesma foi introduzida na simulação.

Tabela 3.3 - Componentes utilizados na simulação de acordo com a sua existência no software e presença na literatura.

	Componente	Fórmula Química
Existente no <i>software</i> e presente nas simulações da literatura	Água	H ₂ O
	Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇
	Citrato de Sódio	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇
	Trioleína (TG)	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆
	1,2 – Dioleína (DG)	C ₃₉ H ₇₂ O ₅
	Monooleína (MG)	C ₂₁ H ₄₀ O ₄
	Oleato de Metilo (FAME)	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
	Metanol	CH ₄ O
	Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃
Existente no <i>software</i> e não presente nas simulações da literatura	Metilato de Sódio	CH ₃ NaO
	Mercaptano de Metilo	CH ₄ S
	Tiofeno	C ₄ H ₄ S
	Sulfureto de Hidrogénio	H ₂ S
	Dióxido de Enxofre	SO ₂
	Tocoferol	C ₂₉ H ₅₀ O ₂
	Ácido Oleico (FFA)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
Não existentes no <i>software</i>	Esterol Glicosídeo	C ₃₅ H ₆₀ O ₆
	Oleato de Sódio (Sabão)	C ₁₈ H ₃₃ NaO ₂

Na figura 3.5, está representado o diagrama de processo desenvolvido no *software*, desde a transesterificação até à unidade de destilação.

A unidade de destilação foi construída com base na consulta direta aos licenciadores. Os valores operacionais foram obtidos por otimização das condições de operação, de forma a obter a quantidade desejada de FAME no destilado. O diagrama da unidade encontra-se na figura 3.6 e os balanços de massa e energia encontram-se na figura I.2 do Anexo I.

Foi ainda assumida a composição da alimentação, a qual se encontra na tabela 3.4 e as condições de operação utilizadas encontram-se na tabela 3.5.

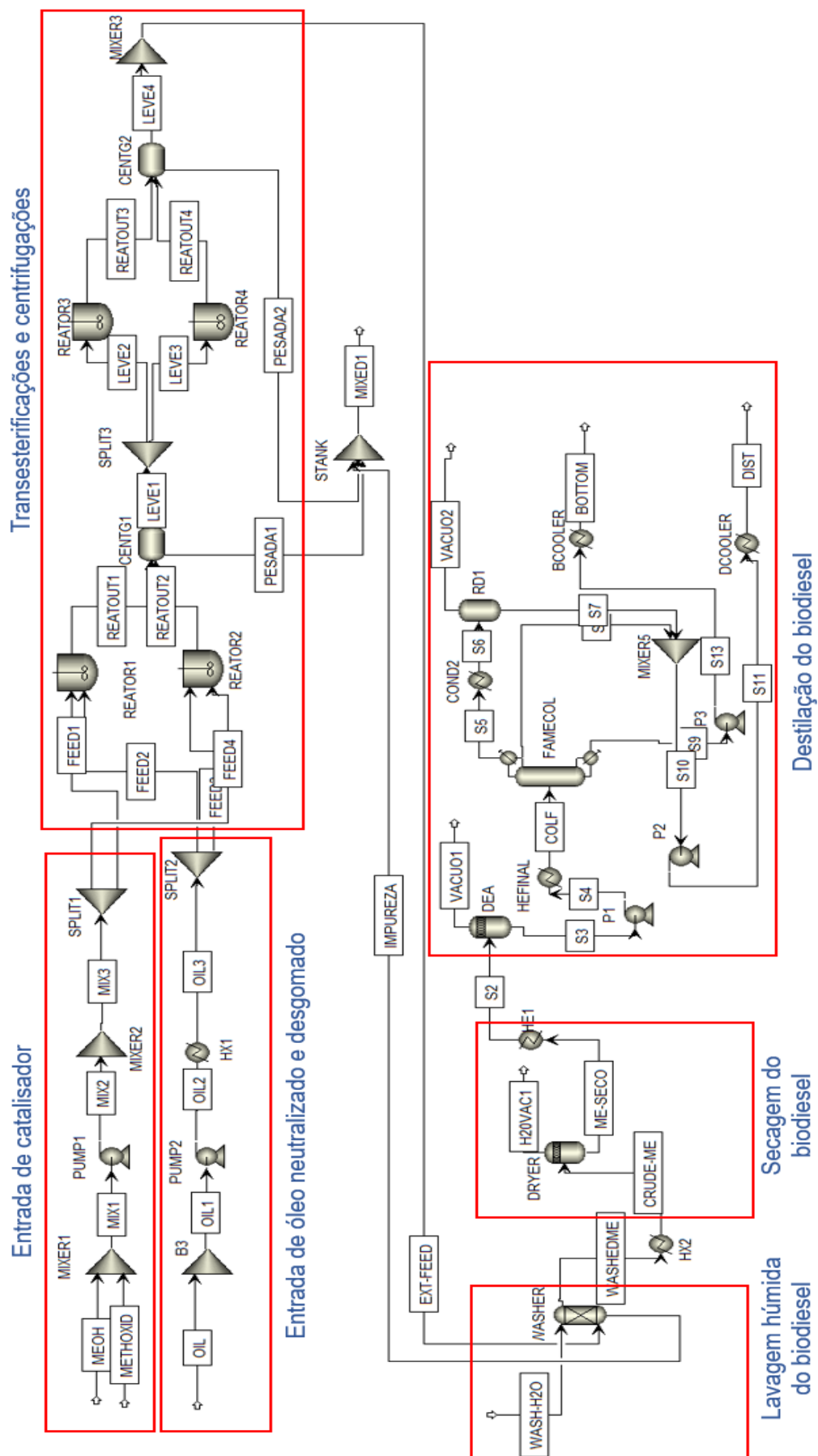


Figura 3.5 - Diagrama de processo desde a transesterificação até à unidade de destilação.

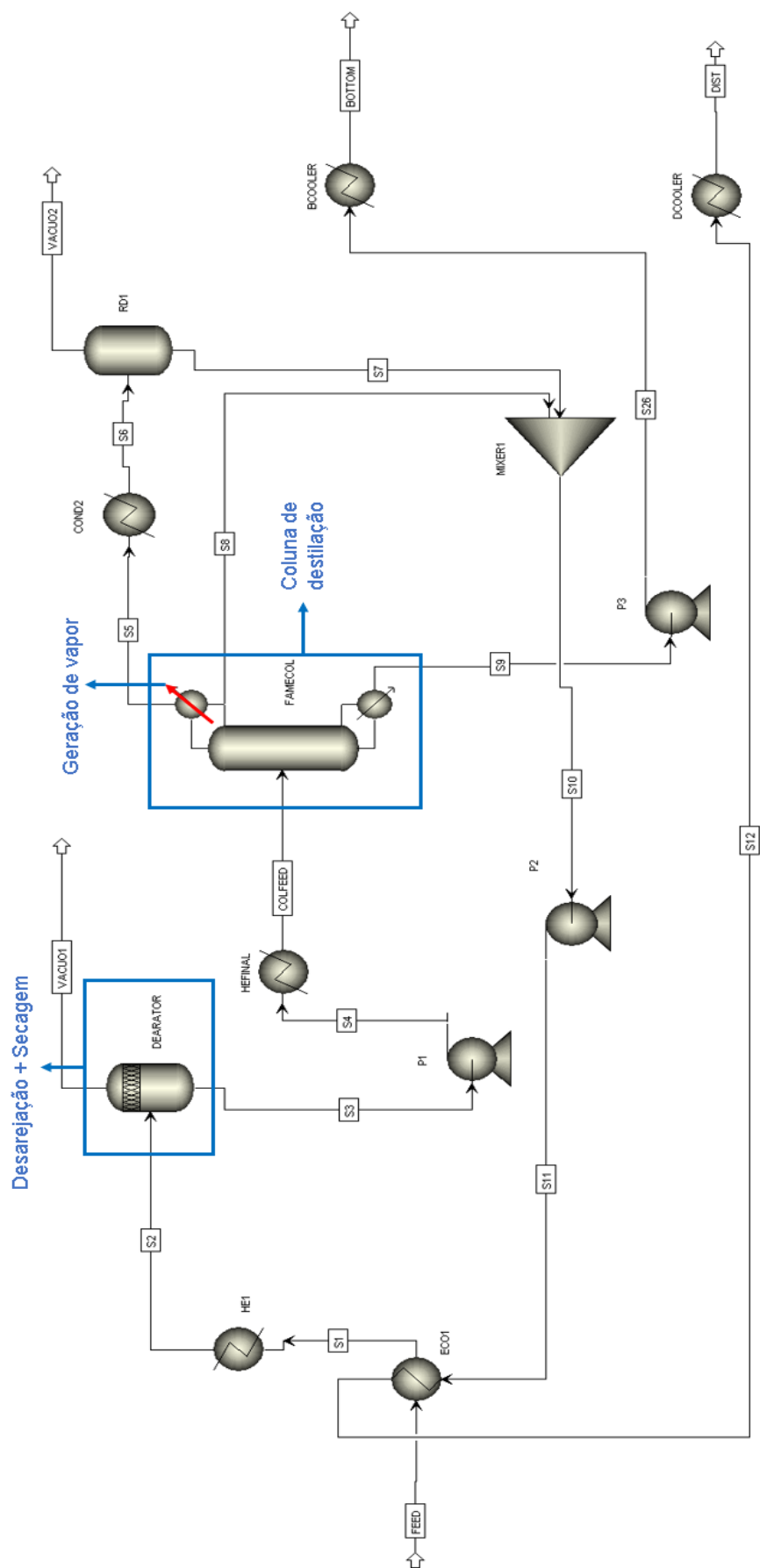


Figura 3.6 - Diagrama de processo da unidade de destilação.

Tabela 3.4 - Composição assumida para a alimentação na simulação computacional.

Composto	%(m/m)
FAME (C19)	93,55
Monooleína (MG; C21)	2
Dioléina (DG; C39)	1
Trioléina (TG; C57)	1
Água	1
Metanol	0,1
Glicerol	0,1
FFA	0,1
Sabão	0,1
Ácido cítrico	1
Esterol Glicosídeo	0,02
Tocoferol	0,02
Mercaptano	0,004
Tiofeno	0,004
H ₂ S	0,001
SO ₂	0,001
Total	100

Tabela 3.5 - Descrição das condições de operação utilizadas na simulação computacional.

Condições de operação	Valor
Q alimentação (kg/h)	12500
T alimentação (°C)	25
T desarejador (°C)	140
P desarejador (mbar)	100
T coluna (°C)	200
P coluna (mbar)	5
Nº de estágios	5
Estágio da alimentação da coluna	3
Razão de refluxo	1,5
T resíduo (°C)	60
T destilado (°C)	60

4. Análise quantitativa dos parâmetros críticos

Após contacto com licenciadores de tecnologia, execução de destilações experimentais e simulação de uma unidade industrial, foi possível entender como poderão variar os parâmetros críticos recorrendo a uma destilação de biodiesel como processo de purificação do produto acabado.

Por literatura, entendem-se os estudos 1, 2, 3, 4 e 5, presentes na tabela 2.10.

No contacto com licenciadores foi fornecida uma qualidade “fictícia” de UCOME (Base na tabela 4.1), nos quais foram recebidas as suas previsões os valores finais dos parâmetros críticos no biodiesel. Os mesmos encontram-se na tabela 4.1, de acordo com os valores propostos por cada licenciador.

A tabela 4.2, demonstra as variações de cada parâmetro crítico, obtidos nas destilações experimentais. Os valores absolutos destes parâmetros encontram-se na tabela II.1 do Anexo II, por motivos de confidencialidade. Para um melhor entendimento dos resultados experimentais, fez-se o balanço de massa aos parâmetros críticos, tabela II.2 do Anexo II.

Para a simulação computacional foi assumida uma qualidade de biodiesel, que fosse similar à fornecida aos licenciadores e que se considerasse ser representativa de um pior cenário possível. Com isto, pretende-se ter mais um método de análise que permita retirar conclusões acerca das variações dos parâmetros críticos. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.3.

Tabela 4.1 - Variações dos parâmetros críticos em função da qualidade de biodiesel considerada, para cada licenciador com as respetivas condições de operação.

T coluna (°C)	-		220		160		210		200		-
P coluna (mbar)	-		10		4		5		-		-
Resíduo (%)	-		6		6		9		5 - 6		6
Licenciador	Valores finais e variações em relação ao valor base (%)										
Parâmetro/Licenciador	Base	A	A(%)	B	B(%)	C	C(%)	D	D(%)	E	E(%)
Teor de FAME (% m/m)	93	98	+5	99,5	+7	98	+5	98	+5	98	+5
FBT	30	3	-93	-	-	-	-	3	-90	-	-
CP (°C)*	3	-	NA	-2	-5°C		-	1	-2°C		-
CFPP (°C)*	-3	-	NA	-8	-5°C		-	-4	-1°C		-
Índice de cetano	51	-	NA	**	-	-	-	-	-	-	-
Contaminação total (mg/kg)	120	4	-96	**	-80	-	-	20	-83	8	-93
Teor de enxofre (mg/kg)	100	10	-90	**	-55	40	-60	10	-90	20	-80
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,7	0,6	-14	**	NA	-	-	0,5	-20	-	-
Teor de fósforo (mg/kg)	10	-	-	**	-100	-	-	-	-	-	-
Teor de água (mg/kg)	1000	100	-90	**	-82	400	-60	200	-80	-	-
Estabilidade à oxidação (h)	7	1	-86	**	-	-	-	6	-14	-	-
Teor de EG (mg/kg)	200	4	-99	**	-	-	-	-	-	-	-
Teor de MG (% m/m)	1	0,15	-85	**	-99	-	-	0,25	-75	0,4	-60
Teor de DG (% m/m)	0,5	0	-100	**	-100	-	-	0,1	-80	0,05	-90
Teor de TG (% m/m)	0,5	0	-100	**	-100	-	-	0,05	-90	0,05	-90

NA – Não afetado; *variação medida em diferença de °C; **valores não foram introduzidos pois foram obtidos segundo uma base diferente; EG = Esterol Glicosídeo; MG = Monoglicéridos; DG = Diglicéridos e TG = Triglicéridos; Variação (%) = [(Valor final – Valor inicial)/Valor inicial]x100; NA = Valor negligenciável ou que não se pode retirar conclusões.

Tabela 4.2 - Variação dos parâmetros críticos em função das qualidades iniciais dos UCOME 1 e UCOME 2, obtidos nas destilações laboratoriais com respetivas condições de operação.

Amostra	UCOME 1	UCOME 2
T coluna (°C)	200	200
P coluna (mbar)	13,3	13,3
Resíduo (%)	5	5
Parâmetro	Variação(%)	Variação(%)
Teor de FAME (% m/m)	+5%	+5%
FBT	-5%	-90%
CP (°C)*	-1°C	-
CFPP (°C)*	-1°C	-
Índice de cetano	-6%	-
Contaminação total (mg/kg)	+106%	+143%
Teor de enxofre (mg/kg)	-52%	-59%
Índice de acidez (mg KOH/g)	-12%	+2%
Teor de fósforo (mg/kg)	-	-
Teor de água (mg/kg)	-35%	-61%
Estabilidade à oxidação (h)	-66%	-9%
Teor de EG (mg/kg)	-55%	-
Teor de MG (% m/m)	-63%	-
Teor de DG (% m/m)	-86%	-
Teor de TG (% m/m)	NA	-
Glicerol livre (% m/m)	+100%	+500%
Glicerol total (% m/m)	-65%	-

*variação medida em diferença de °C; EG = Esterol Glicosídeo; MG = Monoglicéridos; DG = Diglicéridos e TG = Triglicéridos;

Variação (%) = [(Valor final – Valor inicial)/Valor inicial]x100; NA = Valor negligenciável ou que não se pode retirar conclusões.

Para o UCOME 2 não se fez balanço de massas, pois o único parâmetro que foi simultaneamente analisado no destilado e no resíduo foi o teor de FAME. Os restantes parâmetros foram apenas analisados no destilado.

Teor de FAME

Pela análise das tabelas 2.10, 4.1, 4.2 e 4.3 pode-se verificar que a previsão deste parâmetro foi coerente para todos os casos, isto é, sejam os valores previstos na literatura (tabela 2.10, estudos 2, 3 e 5), licenciadores (tabela 4.1), destilações experimentais (tabela 4.2) e simulação computacional deste trabalho (tabela 4.3), todos refletem aumento deste teor. É possível verificar que em todos os casos este aumenta em cerca de 5% em relação ao seu valor inicial com a exceção de alguns valores da literatura. Este último deve-se ao facto que os valores de partida nalguns estudos foram diferentes, nomeadamente, nos estudos 2, 3 e 5 da literatura, os teores iniciais de FAME foram de 88%, 64% e 98%, respetivamente. Ora, se se considerarem as taxas de aumento representadas na tabela 2.10, conclui-se que os teores finais de FAME previstos são semelhantes em todos os casos, obtendo-se valores entre 98% e 99%.

Tabela 4.3 - Variação dos parâmetros críticos estimados através da simulação computacional com respectivas condições operatórias.

Simulação Computacional			
T coluna (°C)	200		
P coluna (mbar)	5		
Resíduo (%)	5		
Parâmetro	Base	Valor	Variação
Teor de FAME (% m/m)	93,6	98,8	+5,2%
FBT	-	-	-
CP (°C)	-	-	-
CFPP (°C)	-	-	-
Índice de cetano	-	-	-
Contaminação total (mg/kg)	-	-	-
Teor de enxofre (mg/kg)	100	3	-97%
Acidez (% m/m)*	1,10	1,15	+5%
Teor de fósforo (mg/kg)	-	-	-
Teor de água (mg/kg)	10000	12,8	-99%
Estabilidade à oxidação (mg/kg)**	200	0	-100%
Teor de EG (mg/kg)	200	0	-100%
Teor de MG (% m/m)	2	0	-100%
Teor de DG (% m/m)	1	0	-100%
Teor de TG (% m/m)	1	0	-100%
Glicerol livre (% m/m)	-	-	-
Glicerol total (% m/m)	0,10	0,08	-18%

*Não se mediu o índice de acidez, mas sim a variação da concentração da acidez; **Não se mediu a estabilidade à oxidação, mas sim a variação da concentração de antioxidante (tocoferol); EG = Esterol Glicosídeo; MG = Monoglicéridos; DG = Diglicéridos e TG = Triglicéridos;

FBT

O FBT tem sido pouco estudado até ao momento e está dependente de muitos compostos e outros fatores, pelo que é de difícil previsão. Pela literatura (tabela 2.10, estudo 1), previu-se uma redução de 89% a qual veio a ser corroborada pelos licenciadores A e D e pelas destilações experimentais ao UCOME 2 (tabela 4.2), obtendo-se reduções de 93%, 90% e 90%, respetivamente.

CP e CFPP

Segundo o estudo 5 da literatura, a visão em relação aos CP e CFPP é muito otimista, reduzindo-se os mesmos em 5°C e 2°C, respetivamente. De acordo com o licenciador B este valor seria bastante otimizado, segundo a empresa D estes valores diminuía em 2°C para o CP e 1°C para o CFPP, enquanto a empresa A realça que a destilação não os influenciaria.

Em laboratório obteve-se uma redução de 1°C para ambos. Estes parâmetros, como propriedades de frio, estão dependentes de compostos que possam precipitar a baixas temperaturas como ceras, esteróis glicosídeos e monoglicéridos saturados. No entanto, estão ainda mais dependentes da composição das matérias-primas utilizadas. Por exemplo, devido ao conhecimento empírico obtido neste ao longo deste trabalho, sabe-se que, tipicamente biodiesel derivado de colza geralmente apresenta melhores CP e CFPP que produzido a partir de soja.

Como são mais dependentes da composição das matérias-primas à entrada do processo do que dos compostos que precipitam, conclui-se que a destilação poderá ajudar ligeiramente a melhorar estes parâmetros.

Índice de cetano

Segundo alguns estudos a destilação poderia ser uma potencial ajuda a aumentar este índice. No estudo 5 da literatura, obteve-se uma melhoria de 14%. Quanto aos licenciadores, estes dizem que o cetano será pouco influenciado. Como foi referido no subcapítulo 2.2, o Índice de cetano aumenta com o aumento da saturação e oxidação dos compostos constituintes do biodiesel. Ao utilizar-se UCOs podem diminuir-se as conversões das reações de transesterificação obtendo-se biodiesel com maiores teores em não-reagidos, nomeadamente monoglicéridos. Em particular, podem haver altos teores de monoglicéridos saturados, que apesar de serem não reagidos, isto é, indesejáveis no combustível, aumentam o índice de cetano.

Como na destilação reduz-se bastante o teor de monoglicéridos, o que é desejável de modo a cumprir a norma, existe uma consequente redução do cetano. Contudo, este parâmetro vai ainda depender dos compostos oxidados, os quais são muito mais prováveis de acontecer no biodiesel destilado, pois este perde a sua estabilidade oxidativa.

Pode dizer-se que este é um índice que será de muito difícil previsão, com maior tendência para variar pouco, por ser simultaneamente melhorado e prejudicado pela destilação. Se os UCOs utilizados tiverem boa qualidade que evitem quantidade elevadas de monoglicéridos saturados é possível que, neste caso o cetano aumente, por aumento dos compostos oxidados.

No destilado do UCOME 1 (tabela 4.2), tanto o teor de monoglicéridos como a estabilidade oxidativa foram substancialmente reduzidos, pelo que não provocou uma aparente mudança no cetano. Contudo, apesar do índice ter variado pouco (redução de 6%) este resultado é preocupante, pois implicou um índice de cetano de 51 no destilado, que é o valor mínimo requerido pela norma. No UCOME 2, este parâmetro não foi testado.

Contaminação total

Neste parâmetro, segundo as informações obtidas junto dos licenciadores, era praticamente óbvia uma elevada otimização aquando da destilação. De entre todos, o valor mínimo que se obtinha de redução era de 80% (licenciador B).

A contaminação, geralmente está relacionada com poeiras, areias e ferrugens que terão tendência para sair na base da coluna. Contudo, os resultados experimentais ao UCOME 1 mostraram o contrário, obtendo-se na verdade um elevado aumento da contaminação para mais do dobro do valor inicial. Posteriormente, destilou-se o UCOME 2 de modo a tentar validar os primeiros valores e obtiveram-se resultados idênticos.

Uma possível explicação poderia ser o aumento do teor por diminuição do volume de mistura, contudo na tabela II.2 do Anexo II, pode verificar-se que o balanço de massas apresenta um aumento da massa de contaminantes do UCOME 1 para o seu respetivo destilado. Visto que a contaminação está relacionada com poeiras e ferrugens é muito improvável que estas aumentem com a destilação.

Conclui-se que estes não são, portanto, conclusivos, indo contra o expectável, sendo que podem estar relacionados com o facto de o método experimental ter um elevado erro associado. Segundo informações empíricas recolhidas junto do laboratório da empresa, e a própria norma de ensaio, existe uma fraca repetibilidade e reprodutibilidade do método para determinação deste parâmetro.

Teor de enxofre

Em geral, para todos os casos prevê-se uma alta diminuição do teor de enxofre. Comparando a literatura, licenciadores, destilações experimentais e simulação computacional, o mínimo que se estima é 50%.

Apesar de se antecipar uma elevada redução neste teor, grande preocupação é mesmo o facto do valor pedido na norma ser muito exigente (10 ppm no combustível). Três dos licenciadores afirmam reduções acima dos 80%, enquanto 2 dizem que é possível um máximo de 60%.

Nas destilações em laboratório obtiveram-se diminuições de 60% e na simulação computacional obteve-se uma quase completa redução do enxofre no biodiesel. Na simulação, não se conseguiu criar os componentes sulfatados derivados de ácidos gordos, de modo a que a simulação corresse sem erros.

Na verdade, a otimização do enxofre vai depender da forma em que este se encontra no combustível. Se for constituído maioritariamente por mercaptanos e tiofenos haverá uma redução completa do teor. No entanto, poderão haver compostos sulfatados com formas moleculares derivadas de ácidos gordos e, portanto, com elevados pesos moleculares. Neste último caso, a remoção do enxofre está dependente do ácido gordo do qual foi originário.

Por exemplo, o óleo de soja tem maior teor de ácido palmítico (C16:0) que a colza, com 10% e 4%, respetivamente. De outra forma a soja tem menores teores de ácido esteárico, oleico, linoleico e linolénico (compostos C18) que a colza, com aproximadamente 90% e 96%, respetivamente [62]. Isto quer dizer que os compostos de enxofre derivados de ácidos gordos da colza são, em alguma parte, de maior peso molecular que os da soja, pelo que poderão ser mais facilmente removíveis.

Conclui-se que o processo de separação em estudo, será certamente vantajoso em remover grande parte do enxofre, mas esta remoção está ligeiramente influenciada pelo tipo de matéria-prima utilizada. Os UCOs poderão ter quantidades de enxofre tão elevadas que nem mesmo com a destilação serão possíveis de remover por completo. Como medida preventiva, é

recomendável haver uma boa pesquisa de mercado de modo a receber UCOs com teores não demasiado altos em enxofre.

Índice de acidez

Este seria um parâmetro que à partida não seria fácil de otimizar por estar dependente de acidez inorgânica e natural e por ser muito difícil ter um controlo sobre ambas. Os ácidos inorgânicos utilizados nos processos de purificação antecedentes à destilação, são removidos aquando desta, mas a acidez natural do biodiesel pode ser difícil de remover. Normalmente, os FFAs têm pesos moleculares semelhantes aos ésteres metílicos e, portanto, serão destilados, em grande parte, com o FAME. É importante salientar que os ácidos inorgânicos têm efetivamente menor peso molecular que os ésteres metílicos, contudo, são sólidos dissolvidos no combustível e então não têm tendência para serem destilados.

A expectativa vai de encontro aos resultados medidos na prática, sendo que apesar de se ter reduzido 12% da acidez no primeiro UCOME, aumentou-se depois 2% no segundo. Já na simulação computacional, como se esperava a acidez praticamente não variou, mas ao contrário do expectável o ácido inorgânico foi destilado com o FAME. Estes resultados podem estar relacionados com alguma propriedade física mal estimada ou por o método não ser indicado para compostos sólidos.

Este parâmetro pode ser preocupante pois pode acontecer que o biodiesel na alimentação da destilação já esteja muito perto do limite da norma e mesmo que haja uma pequena oscilação no valor, se aumentar pode comprometer o cumprimento da norma. Pela informação que se recolheu junto dos licenciadores, este parâmetro muda pouco e se mudar, será geralmente para diminuir.

Como solução, no caso de não se conseguir melhorá-lo, pode-se adicionar ligeiras quantidades de base (por exemplo NaOH) para reduzir a acidez, sendo que estes sabões formados saíram na base da coluna. No entanto, é algo que deve ser evitado pois os sabões podem acarretar problemas operacionais nas colunas de destilação. Outra forma, é garantir uma boa neutralização do óleo em fases anteriores do processo de fabrico de biodiesel. A mesma pode ser feita através via química (introdução de base como NaOH ou KOH) ou via física (através da destilação dos FFAs).

Teor de fósforo

O teor de fósforo à partida não será um grande problema, mesmo utilizando UCOs. Sejam os óleos vegetais sejam os UCOs, ambos foram óleos que antes da produção de biodiesel foram previamente desgomados, como tal, o teor à entrada da destilação será baixo.

Ainda assim, pelos resultados obtidos e pelas informações dos licenciadores é possível concluir que a tendência deste parâmetro aquando da destilação é de reduzir-se. Desta forma,

mesmo que a norma fique extremamente exigente este processo de separação resolve o problema.

Teor de água

Ainda antes do biodiesel ser destilado, este é previamente seco. Normalmente uma secagem típica realiza-se por volta dos 100 mbar e 100°C. Olhando para a destilação, que opera abaixo dos 10 mbar e a 200°C prevê-se uma elevada redução da água por evaporação.

Tanto os resultados previstos nos estudos 3 e 5 da literatura, como pelos licenciadores, destilações experimentais e simulação mostram sempre uma elevada redução do teor de água. Em todos os casos prevê-se uma melhoria do teor superior a 90% com a exceção das destilações experimentais, nas quais se obtiveram para o UCOME 1 e UCOME 2, reduções de 35% e 61%, respetivamente. Isto deve-se ao simples facto que, ambos os UCOME testados já tinham um teor muito reduzido à entrada da destilação. Contudo, se se comparar os valores absolutos obtidos no final para este teor, obtém-se em todos os casos valores entre os 100 e 200 ppm. Conclui-se que a destilação é extremamente vantajosa na otimização deste teor.

Estabilidade à oxidação

Este parâmetro é de fácil previsão e em todos os casos se antecipa uma elevada redução da estabilidade aquando da destilação. Isto deve-se ao facto de os antioxidantes serem compostos de elevado peso molecular e, portanto, de não serem destilados com o biodiesel. Consequentemente, ao utilizar-se este processo de separação obtém-se combustível fora da norma e como tal, é necessário recorrer à adição de antioxidantes no combustível.

No caso particular desta empresa, mesmo sem a destilação e devido à cada vez maior exigência das normas, já é necessária a adição de antioxidantes. Desta forma, trata-se apenas de adicionar quantidades maiores às que são utilizadas atualmente, com o consequente aumento dos custos de produção.

Teor de esteróis glicosídeos

Este teor não é exigido pela norma nem atualmente pelos clientes, mas é de extrema importância por estar relacionado com outros parâmetros, nomeadamente os CP, CFPP e FBT. Pode variar de acordo com a matéria-prima utilizada e visto que os UCOs podem ter diferentes origens é importante garantir que a destilação o melhora. Na bibliografia não se encontrou informações acerca da sua variação aquando da destilação, mas tanto segundo os licenciadores como através dos resultados experimentais (destilações e simulação) é possível garantir que os esteróis glicosídeos são em grande parte removidos.

Na destilação do UCOME 1, reduziu-se este parâmetro em 55%. Para o UCOME 2 este parâmetro não foi testado.

Os licenciadores dizem reduzir-se praticamente na totalidade (99%) e na simulação diminui-se também perto de 100%, ambos com uma entrada de 200 ppm. Apesar das destilações apresentarem uma menor percentagem de diminuição, no final obtêm-se em todos os casos concentrações idênticas, entre os 0 e os 4 ppm.

Teor de monoglicéridos

Os monoglicéridos têm uma importância acrescida quando comparados com os outros não-reagidos (di e triglicéridos). Primeiro, pelo facto de existirem normalmente em maiores quantidades devido às cinéticas das reações de transesterificação e segundo, por a sua concentração permitida na norma variar em função dos parâmetros CP e CFPP. Para além disso, nestes estão ainda presentes os monoglicéridos saturados que poderão influenciar o FBT.

Mais uma vez os seus resultados são conclusivos, nos quais se obtêm altas reduções deste parâmetro. De todos os licenciadores a variação mínima foi de 60%, que foi um resultado semelhante ao obtido na destilação do UCOME 1. Outros licenciadores garantem valores acima de 75% e a simulação computacional demonstra uma redução praticamente total.

Como exemplo, pode verificar-se que se o valor inicial for de 0,46, após a destilação os monoglicéridos podem ser reduzidos para 0,17.

Isto quer dizer que pela análise das tabelas 2.3, 2.4 e 2.5, e considerando a época mais rigorosa do ano (1 de Dezembro a 28/29 de Fevereiro) o biodiesel passava a ter folga em termos dos parâmetros CP e CFPP. Isto é, com o teor em 0,46 os CP e CFPP máximos admissíveis seriam de 0°C e -5°C, respetivamente. Ao reduzir-se os monoglicéridos para 0,17 passam a ser admissíveis CP e CFPP de 9°C e 5°C, respetivamente. Com a maior folga destes últimos parâmetros, devido à redução dos monoglicéridos, vem uma maior flexibilidade em termos de matérias-primas utilizadas.

Geralmente nos períodos mais rigorosos do ano, por exemplo entre 1 de Dezembro e 28/29 de Fevereiro, usa-se mais colza do que soja, para ter melhores propriedades a frio. Contudo, nesta mesma época do ano a colza é mais cara acarretando maiores custos financeiros. Ao reduzir-se o teor de monoglicéridos, podem ter-se piores propriedades a frio do combustível e assim usar matérias-primas mais baratas, por exemplo trocar-se a colza pela soja nas épocas mais frias.

Teor de diglicéridos e triglicéridos

Estes parâmetros apesar de existirem em menores quantidades que os monoglicéridos acabam por ser importantes pois são dos compostos que podem existir em maiores quantidades no biodiesel e, portanto, impedir o combustível de atingir o teor de FAME requerido.

Têm pesos moleculares relativamente superiores aos ésteres metílicos (FAME) e, portanto, não existem grandes dúvidas que são resolvidos pela destilação. Em todos os casos, se obtiveram reduções praticamente totais destes parâmetros.

Glicerol livre e Glicerol total

Estes seriam parâmetros que à partida não seriam antecipados como problemáticos. Contudo, depois dos ensaios laboratoriais, verificou-se que o glicerol total baixava, enquanto que o glicerol livre aumentou, em ambos os UCOME, para mais do dobro.

O glicerol total é pouco solúvel no biodiesel e é praticamente todo removido nos processos de separação antecedentes à destilação. Mesmo que chegassem quantidades elevadas à fase da destilação, este será facilmente removível por ter um peso molecular superior ao biodiesel. Este fenómeno é ainda corroborado pelo balanço de massas onde é possível verificar que cerca de 60% de todo o glicerol existente, saiu na base da coluna (tabela II.2 do Anexo II).

Apesar do aumento verificado em relação ao teor de glicerol livre, este ainda fica muito abaixo do valor requerido na norma (0,02% em massa), como tal, não compromete a normal comercialização do biodiesel. Segundo informações obtidas junto dos licenciadores, esta situação está associada a reações de hidrólise dos glicéridos, devido às altas temperaturas sentidas na coluna. Contudo, este é um fenómeno pouco provável, visto que numa unidade industrial de destilação a água é removida antes de entrar na coluna reduzindo significativamente a possibilidade de hidrólise.

No caso dos ensaios laboratoriais, sentiram-se estes efeitos do glicerol livre, pois os mesmos não contaram com desarejação do combustível antes da destilação.

A destilação de biodiesel não tem um impacto direto nos parâmetros CP e CFPP, contudo, ao reduzir o teor de monoglicéridos está a possibilitar uma maior margem destas propriedades a frio.

Os resultados deste trabalho deixam um alerta em relação à contaminação total, mas que poderá estar relacionada com a elevada incerteza do método experimental da norma EN 14214. O índice de acidez também se torna uma preocupação pois é um parâmetro que está sempre próximo do valor requerido na norma, contudo existem formas de contornar este problema.

Existe ainda o inevitável problema da estabilidade à oxidação, que aquando de uma destilação, implicará um aumento de custos devido à introdução de antioxidantes.

Por fim, é possível afirmar-se que a destilação será muito vantajosa para purificar o produto final, pois grande parte dos parâmetros de qualidade são potencialmente melhorados por este processo de separação, entre eles: teor de FAME, FBT, teor de enxofre, teor de água, teor de esteróis glicosídeos e teores de mono, di e triglicéridos.

5. Seleção da localização e *layout* da unidade industrial

Ao longo deste trabalho foram feitos esforços para estimar os parâmetros técnicos da implementação da unidade e foi ainda determinado um *layout* preliminar da mesma. Foram estimados o número de pisos da unidade, acessos, percursos de tubagens e equipamentos necessários a instalar e/ou adicionar.

Para a escolha da localização foram consideradas duas possibilidades, sendo que diferiam na área disponível para implementação. Foram determinadas para cada uma as suas vantagens e desvantagens e no final determinou-se qual o melhor local. Para tal, foram ponderadas pontuações para os devidos pontos comparados, entre eles: logística das matérias-primas, processos de separação atualmente existentes em cada uma, classificação ATEX (atmosfera explosiva), disponibilidade de potência elétrica e quantidade de trabalhos civis necessários. Na tabela 5.1, apresentam-se as comparações entre as duas localizações que levaram à escolha da melhor. A pontuação final para cada localização obtém-se pela multiplicação da pontuação de cada parâmetro pela sua percentagem respetiva. Para cada um dos parâmetros foram dadas pontuações de 0, 5 ou 10.

Independentemente da localização final de implementação o desenrolar do trabalho foi focado na localização com menor área, de forma a garantir que em qualquer uma era aplicável o *layout* definido. O *software* utilizado no *layout* foi o *AutoCAD 2018*.

Foi feita uma *checklist* contemplando todas as necessidades de implementação, entre elas: descrição da documentação técnica necessária, descrição dos trabalhos civis, estimativa da disposição das estruturas metálicas, descrição de trabalhos elétricos e metálicos, disposição das tubagens, estimativa do custo de tubagens, seleção de instrumentos de controlo, programação de *software* e autómatos, regulamentações ATEX, entre outros.

Depois de uma avaliação de riscos de explosão verificou-se que existe biodiesel em estado gasoso e a altas temperaturas. Contudo, só haverá a necessidade de se considerar a zona como ATEX se este percorrer tubagens. Por exemplo, tecnologias que utilizam colunas rotativas de filme fino com condensador interno, não necessitam de ter equipamentos certificados como ATEX, pois o biodiesel é imediatamente condensado dentro da coluna. Depois do contacto com os licenciadores analisaram-se as diferenças de preços entre equipamentos que entrem em conformidade com as regulamentações ATEX e equipamentos não ATEX, pois estes podem ser muito dispare. Para esta implementação, decidiu-se que independentemente dos custos associados, os equipamentos deviam ser de acordo com as normas ATEX.

Todas as atividades descritas neste capítulo permitiram fazer uma estimativa dos custos totais de implementação da unidade que serão utilizados na avaliação económica. Contudo, de modo a realizar esta avaliação foi ainda necessário escolher qual o licenciador que apresenta uma melhor solução. Nesta seleção, foram considerados vários parâmetros entre eles técnicos e económicos, fazendo-se para cada um deles uma tabela de pontuações (tabela 5.2 e tabela 6.1 do capítulo 6, respetivamente). No final, foi dada uma ponderação de 50% a cada uma das

partes (técnica e económica) determinando-se a melhor escolha (tabela 6.2 do capítulo 6). Os cálculos das pontuações finais foram feitos na base de 1 a 20 pontos.

Tabela 5.1 - Comparação quantitativa das localizações de implementação.

Parâmetros	Pontos Máximos	Ponderação (%)	Pontuação Local 1	Pontuação do Local 2
Área disponível				
	10	10%	0	10
Trabalhos civis				
	10	15%	5	10
Trabalhos civis dos tanques de resíduo				
	10	5%	10	10
Melhoramentos de outras condições atuais				
	10	2,5%	10	0
Restrições de altura				
	10	2,5%	10	5
Restrições de área para manutenções				
	10	5%	10	5
Normas ATEX				
	10	30%	10	0
Facilidade/vantagens de trabalho com UCO				
Tem o pré-tratamento 1	5		0	5
Teria de receber a MP (UCO) da outra fábrica	5		0	5
	10	4%	0	10
Facilidade/vantagens de trabalho com BVO				
Tem o pré-tratamento 2 e 3	5		5	0
Teria de receber a MP (BVO) da outra fábrica	5		5	0
	10	6%	10	0
Potência elétrica				
Tem a potência necessária disponível	5		5	5
Entre em conflito com outros projetos	5		0	5
	10	5%	5	10
Capacidade de produção				
Tem maior produção	5		5	0
Maior facilidade de adaptação em termos de mão-de-obra	5		5	2,5
	10	15%	10	2,5
TOTAL	10	100%	7,6	4,7

Pela análise da tabela 5.1, verifica-se que o local 1 é o que apresenta melhor pontuação e, portanto, de acordo com os parâmetros avaliados seria o mais indicado para a implementação. Na tabela III.1 do Anexo III, apresentam-se os nomes das localizações 1 e 2 e ainda dos pré-tratamentos 1, 2 e 3.

Na tabela 5.2, apresentam-se as classificações dos licenciadores de acordo com os parâmetros técnicos. Na tabela 4.1, apenas aparecem 5 licenciadores e não 6 como na tabela 5.2, pois o licenciador F não deu previsões quanto aos parâmetros críticos.

Tabela 5.2 – Comparação quantitativa dos parâmetros técnicos, de acordo com cada licenciador.

Parâmetro	Pontos Máximos	Ponderação (%)	A	B	C	D	E	F
Previsão dos parâmetros críticos	10	15	10	7	5	10	3	0
Tecnologia de processo	10	10	9,4	7,3	5,6	8,1	6,8	3,2
Possibilidade de a unidade ser utilizada para outros processos	10	10	10	5	5	10	5	5
Consumos de utilidades	10	25	7,4	1,5	9,1	10	8,9	7,4
Inclusões das propostas	10	40	9,1	8,9	8,7	8,2	4,9	7,8
TOTAL (1 a 10)	-	100	8,9	6,2	7,6	9,1	5,8	5,8
TOTAL (1 a 20)	-	100	17,8	12,5	15,1	18,2	11,6	11,6

Na tabela IV.2 do Anexo IV, estão identificados os licenciadores A, B, C, D, E e F. É de salientar que a tabela 5.2, está num formato resumido, apresentando apenas os parâmetros principais que foram avaliados. Dentro de cada parâmetro principal existem vários parâmetros secundários que têm pontuação própria, sendo que as somas das pontuações dos parâmetros secundários originaram a pontuação dos parâmetros principais.

No parâmetro de consumo de utilidades (tabela 5.2) considerou-se que o menor valor de consumo específico observado nos licenciadores seria a pontuação máxima, sendo as outras pontuações calculadas a partir da melhor.

6. Avaliação económica e análise de risco do projeto

Após uma análise cuidada dos detalhes técnicos do projeto, entre eles, qual o processo de purificação mais adequado, qual o tipo de tecnologia a utilizar e capacidade de resolução dos parâmetros críticos, estudar-se-á agora a sua viabilidade económica.

Toda a avaliação económica se baseia em pressupostos e neste caso existem vários parâmetros que são imprevisíveis, tais como, preço do biodiesel, preço do resíduo da destilação, consumo de utilidades da instalação (dependem do licenciador de tecnologia), entre outros. Os valores base utilizados nesta avaliação encontram-se na tabela 6.1.

A estimativa do investimento veio do contacto com licenciadores de modo a obter o máximo de inclusões possíveis nas propostas. Foram ainda estimadas todas as não inclusões das propostas, entre elas: trabalhos civis, tubagens processuais e de utilidades fora dos limites da unidade, tanques de armazenamento, instrumentos para as tubagens e tanques fora da unidade, percurso dos cabos elétricos e de instrumentação, entre outros trabalhos necessários.

Como já foi realçado ao longo deste trabalho um dos objetivos da unidade de destilação é a maior utilização de UCOs na produção. Isto traz vantagens ambientais, mas também trás vantagens económicas devido ao efeito de *double counting*. O biodiesel, seja de que matéria-prima for, é um combustível renovável, contudo, dependendo da matéria-prima pode contribuir mais ou menos para a redução de emissões. As diretivas internacionais calculam a quantidade de emissões que são reduzidas ao utilizarem-se determinados tipos de matérias-primas. Por exemplo, a produção de biodiesel derivado de soja reduz as emissões em 55% enquanto que produzido a partir de UCOs reduz em 88%, segundo a RED II. Devido ao efeito de redução de emissões as empresas têm benefícios financeiros que são fornecidos sobre a forma de títulos de biocombustível, os quais se obtêm mais quanto maior for a produção de biodiesel a partir de matérias-primas residuais.

Com o efeito de *double counting*, ao utilizar-se maior quantidade de matérias-primas degradadas, a empresa começa a possuir mais títulos de biocombustível, que podem ser vendidos no mercado e assim ter um retorno financeiro.

Foi feita a análise de *cash flows* para todos os licenciadores, contudo, apenas se apresentará a análise de sensibilidade para o que se considerou o melhor. A comparação técnica foi feita no capítulo 5 e na tabela 6.1 encontra-se a comparação económica entre licenciadores.

Foram considerados 3 cenários de análise de avaliação económica sendo que estes vão ser explicados mais à frente neste capítulo. Nas comparações económicas dos licenciadores, não se considerou o cenário 3 por este ter valores muito negativos. Considerou-se que os cenários 1 e 2 seriam suficientes para fazer a seleção económica.

Na tabela 6.2, encontram-se as classificações finais dos licenciadores contando com a ponderação de 50% dada para os parâmetros técnicos e económicos.

Tabela 6.1 - Comparação quantitativa dos parâmetros económicos, de acordo com cada licenciador.

Classificação	Cenário 1	VAL (m€)	Pontuação	Cenário 2	VAL (m€)	Pontuação
1º	A	3 849 €	20,0	A	-4 583 €	20,0
2º	D	3 694 €	19,2	D	-4 715 €	19,4
3º	C	3 537 €	18,4	F	-5 168 €	17,4
4º	E	3 360 €	17,5	E	-5 242 €	17,1
5º	B	3 349 €	17,4	B	-5 301 €	16,9
6º	F	3 271 €	17,0	C	-5 566 €	15,7

Tabela 6.2 - Classificações finais englobando parâmetros técnicos e económicos, de acordo com cada licenciador.

Classificação	Licenciador	Pontuação	
		Cenário 1	Cenário 2
1º	A	18,9	18,9
2º	D	18,7	18,8
3º	C	16,7	15,4
4º	B	14,9	14,7
5º	F	14,3	14,5
6º	E	14,5	14,4

Analisando a tabela 6.2, é possível verificar-se que para ambos os cenários o licenciador que obtém melhor pontuação é o A. No entanto, muito a par do licenciador D.

6.1 Pressupostos da avaliação económica

Aqui mostrar-se-á quais os valores principais que permitiram a realização da avaliação económica, representados na tabela 6.3. Alguns valores são resultantes das propostas recebidas, tais como os custos de investimentos e custos com utilidades, e outros são valores considerados e/ou assumidos de acordo com as informações que foram recolhidas e estudadas ao longo do trabalho. Dentro destas últimas destacam-se, por exemplo, os teores de FAME na alimentação, destilado e resíduo.

Tabela 6.3 - Parâmetros base da avaliação económica.

Parâmetro	Valor
Teor de FAME na alimentação (%)	95
Teor de FAME no destilado (%)	97,5
Teor de FAME no resíduo (%)	20
Tempo de mudança dos enchimentos (anos)	4
Nº de enchimentos da coluna	3
Tempo de vida útil do projeto (anos)	8
Taxa de IRC (%)	25
Taxa de atualização (%) [63]	10,5
Taxa de amortização (%) [64]	33,3
Taxa de depreciação (%) [64]	12,5

Os preços do biodiesel e do resíduo encontram-se na tabela IV.1 do Anexo IV e os custos específicos das utilidades e os custos de investimento encontram-se na tabela IV.2 do Anexo IV.

6.2 Cenários da avaliação económica

Pela natureza do projeto foram necessários criar vários cenários de avaliação, os quais se explicam de seguida.

➤ Cenário 1

- Neste, considera-se um aumento da taxa de ocupação atual em 42% do seu valor atual, sendo que estas toneladas adicionais seriam todas UCOME;
- Toda a produção seria para venda externa contando com o respetivo prémio de *double counting*;
- Depois de analisados os preços, estimou-se uma margem bruta, a qual é apresentada na tabela IV.1 do Anexo IV;

➤ Cenário 2

- Não se considera aumento da taxa de ocupação de capacidade;
- Não se considera maior utilização de UCOs na produção;
- Assume-se um teor fixo de UCOs na produção;
- Considera-se trocar soja por colza nas épocas mais frias do ano;
- Assume-se que a destilação consegue reduzir o teor de monoglicéridos para valores inferiores a 0,15% (m/m) e, portanto, são aceites todas as classes de CP e CFPP (tabelas 2.3, 2.4 e 2.5);
- Depois de analisados os preços, estimou-se uma margem bruta por cada tonelada substituída de colza por soja, estando a mesma na tabela IV.1 do Anexo IV;
- Considera-se ainda um ganho por cada tonelada processada, por não se necessitar de meios filtrantes para melhorar o parâmetro FBT nem de clarificação para reduzir a contaminação total. Valor apresentado na tabela IV.1 do Anexo IV;

➤ Cenário 3

- Não se considera aumento da taxa de ocupação de capacidade;
- Não se considera maior utilização de UCOs na produção;
- Manter-se-iam as formulações de matérias-primas atuais;
- Considera-se ainda um ganho por cada tonelada processada, por não se necessitar de meios filtrantes para melhorar o parâmetro FBT nem de clarificação para reduzir a contaminação total. Valor apresentado na tabela IV.1 do Anexo IV;
- Baseia-se essencialmente em melhorar as qualidades finais do produto pensando nas maiores exigências futuras da norma internacional e dos clientes;

6.3 Análise de cash flows

Foram calculados os *cash flows* para aquele que se considerou ser o melhor licenciador de acordo com os critérios técnico-económicos, sendo que nas condições base obtêm-se os indicadores financeiros na tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Indicadores financeiros obtidos para o licenciador A, para o cenário 1.

Indicador	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3
VAL (M€)	3,8	-2,7	-22
TIR (%)	37	TIR<0	TIR<0
TRC (Meses)	36	-	-

Pela análise da tabela 6.4, é possível concluir-se, que de acordo com os parâmetros base, o cenário 1 é economicamente viável. O VAL é superior a zero e a TIR é superior à taxa de atualização (10,5%). Por outro lado, como o VAL do cenário 2 é negativo e a TIR inferior à taxa de atualização, então este cenário não é economicamente viável. Por motivos de confidencialidade não se compara o VAL com o custo de investimento considerado. Contudo, esta comparação é feita no Anexo IV.

Já o cenário 3 é praticamente impossível de ser viável, pois apenas é considerado por motivos de qualidade. As mais valias financeiras associadas a este cenário são extremamente baixas pois apenas se tem o retorno da não utilização dos meios filtrantes e da clarificação. Verifica-se que o VAL é tão negativo que não existe a possibilidade de haver retorno em quaisquer condições. Para além disso, apresenta uma TIR negativa e, portanto, inferior à taxa de atualização. Desta forma, de acordo com o cenário 3 a implementação não é de todo, viável.

Para obter uma melhor perceção dos resultados testou-se ainda este cenário para o menor investimento e para o menor consumo de utilidades (tabela 6.5).

Tabela 6.5 - Indicadores financeiros obtidos para o menor custo de investimento e menor consumo de utilidades, no cenário 2.

Indicador	Valor
VAL (M€)	-2,0
TIR (%)	TIR<0
TRC (Meses)	-

Com isto, é possível verificar-se (tabela 6.5) que mesmo num cenário mais otimista a implementação, segundo o cenário 2, continua a ser inviável. Isto, pois, apresenta um VAL negativo e uma TIR inferior à taxa de atualização (10,5%)

Por fim, testou-se ainda com os valores mais otimistas para os parâmetros, apresentados na tabela 6.6. Por motivos de confidencialidade não se apresentarão os valores absolutos,

contudo, os mesmos encontram-se na tabela IV.3 do Anexo IV. A tabela 6.7, apresenta os resultados obtidos para os indicadores financeiros.

Tabela 6.6 - Valores mais otimistas das variáveis testadas para o cenário 2.

Variável	
Margem por tonelada trocada (€/ton)	Margem mais alta
Teor de FAME no Destilado (%)	96,5
Teor de FAME na alimentação (%)	96
Preço do Resíduo (€/ton)	Preço mais alto
Custo de Investimento (M€)	Valor mais baixo
Custo de Utilidades (€/ton)	Valor mais baixo
Teor de FAME no Resíduo (%)	10

Tabela 6.7 - Indicadores financeiros obtidos para o cenário 2, nas condições mais otimistas.

Indicador	Valor
VAL (M€)	1,7
TIR (%)	24
TRC (Meses)	54

Neste caso, os indicadores financeiros já tornam a implementação viável. Contudo, este é um cenário demasiado otimista pois considera uma margem bruta muito elevada por tonelada de colza por soja trocada, como o teor de FAME na alimentação é elevado e simultaneamente o de FAME no resíduo é baixo implica uma quantidade de resíduo formada muito pequena, o que será improvável de acontecer num caso real. Para além disso, considerou-se um preço de resíduo que poderá estar muito longe da realidade. Por estes motivos pode concluir-se que se trata de um cenário muito idealista e, portanto, não deve ser considerado.

6.4 Análise de sensibilidade

Os indicadores financeiros poderão ser muito suscetíveis a mudanças de acordo com algumas variáveis. As variáveis testadas foram o preço do biodiesel, preço dos UCOs, preço do resíduo, custo de utilidades, custo de investimento e teores de FAME na alimentação, resíduo e destilado.

Para cada variável, foram determinados um valor máximo e mínimo aceitáveis e/ou possíveis. Depois considerou-se como 100% a maior diferença para o valor central. Isto é, por exemplo, se a diferença entre um dado valor máximo e o valor central for de 500 e por outro lado se a diferença entre o valor mínimo e valor central for de 300, então considera-se 500 como o

100%. Isto quer então dizer que o valor mínimo de 300, neste caso, significaria uma variação de 60% para o valor central. Procedeu-se da mesma forma para o cálculo de todas as outras variáveis.

Na análise de sensibilidade, vai-se medir o impacto sentido nos indicadores económicos provocados por alterações, em cada uma das variáveis anteriores. Como foi comprovado no subcapítulo 6.3, os cenários 2 e 3 não são, ou muito dificilmente são, economicamente rentáveis. Como tal, não se fará a análise de sensibilidade para os mesmos.

Já o cenário 1, comprovou-se ser economicamente viável e como tal procedeu-se à sua análise de sensibilidade. Nas figuras 6.2, 6.3 e 6.4, estão representadas as análises de sensibilidade de acordo com as variáveis consideradas, para o VAL, TIR e TRC, respetivamente.

Na figura 6.1, apresenta-se a estrutura de proveitos/custos ao longo do tempo. Para o seu cálculo somou-se os proveitos, custos e ainda a amortizações e depois calculou-se a percentagem relativa de cada proveito/custo.

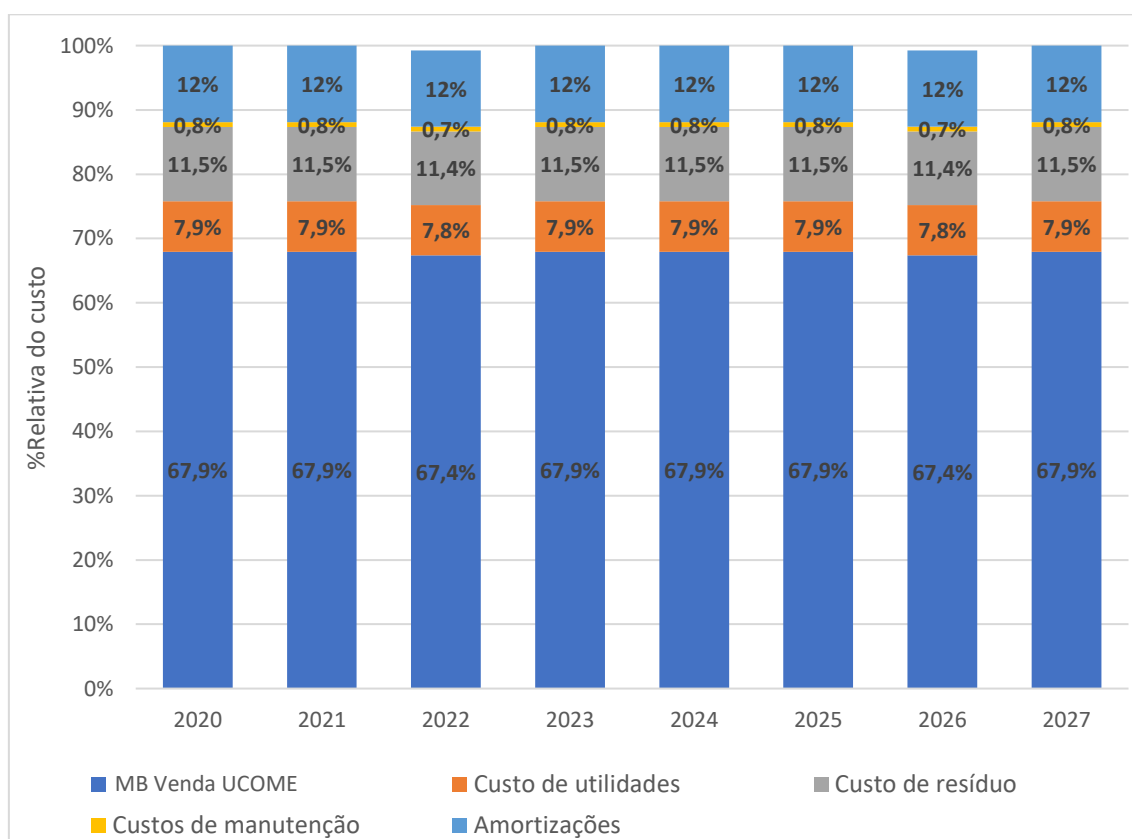


Figura 6.1 - Estrutura de proveitos/custos ao longo do tempo, de acordo com o cenário 1.

Verifica-se que a margem bruta por venda do UCOME é o que tem a maior quota nos *cash flows*, enquanto a manutenção tem a menor. Já o investimento está incluído nas amortizações e tem um impacto similar aos custos do resíduo da destilação, na ordem dos 12%.

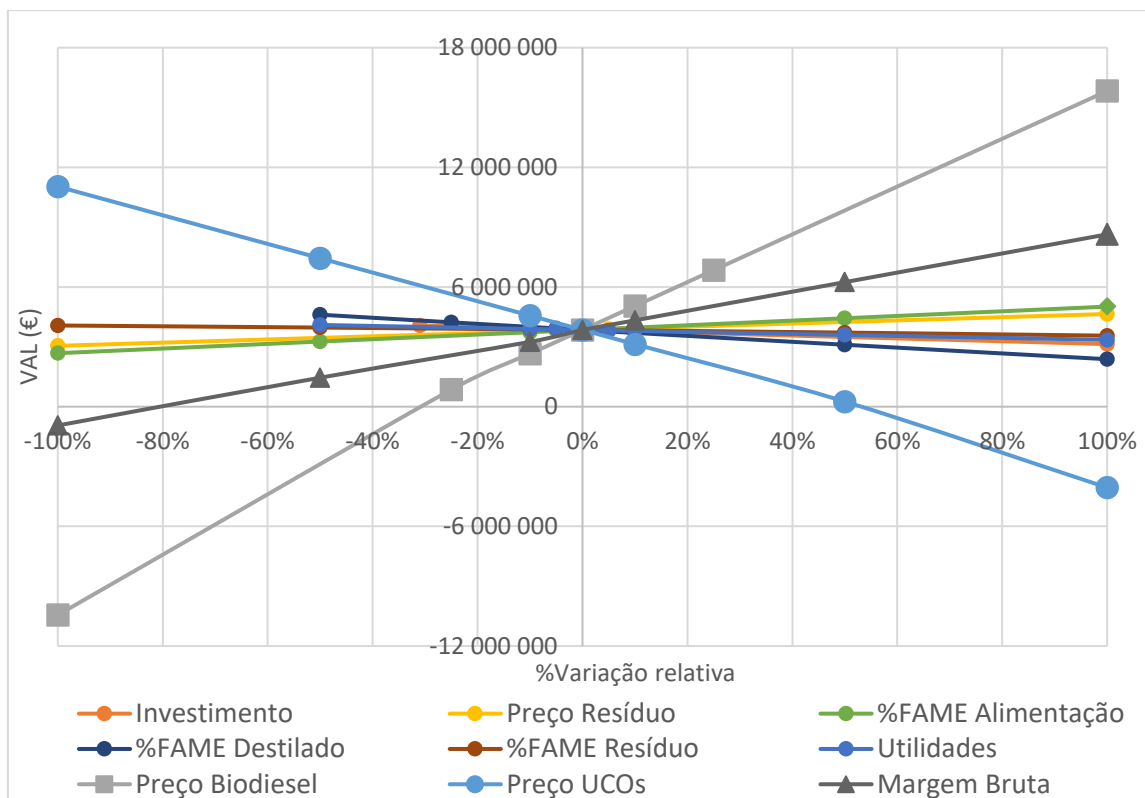


Figura 6.2 - Análise de sensibilidade para o VAL, de acordo com as variáveis consideradas.

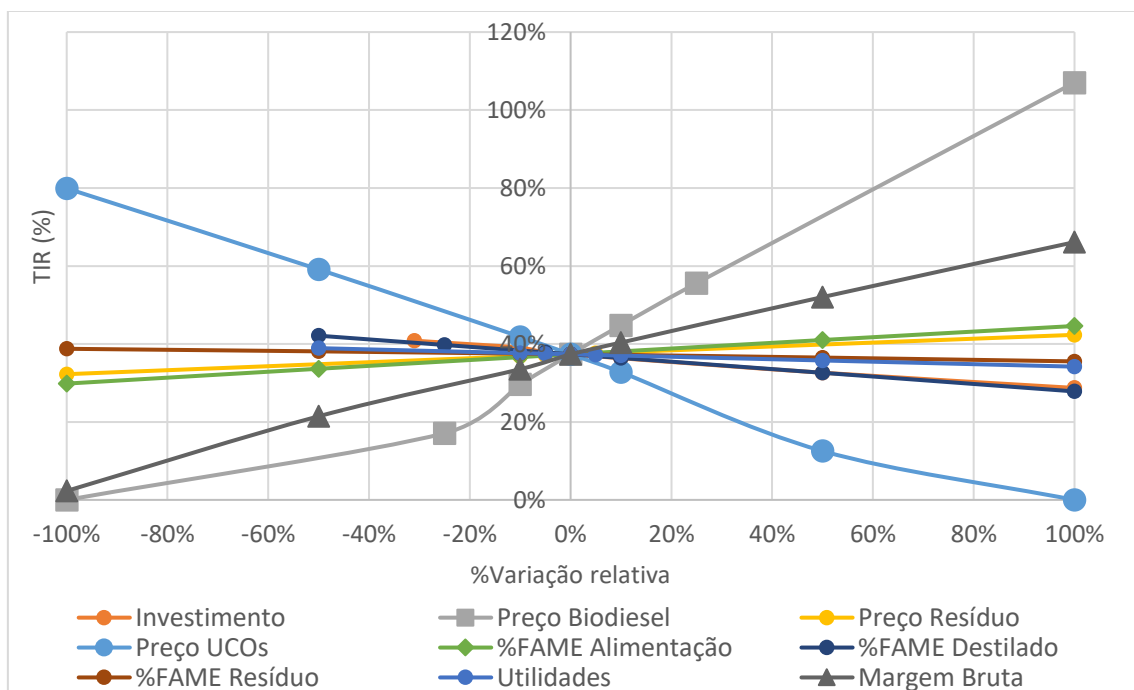


Figura 6.3 - Análise de sensibilidade para a TIR, de acordo com as variáveis consideradas.

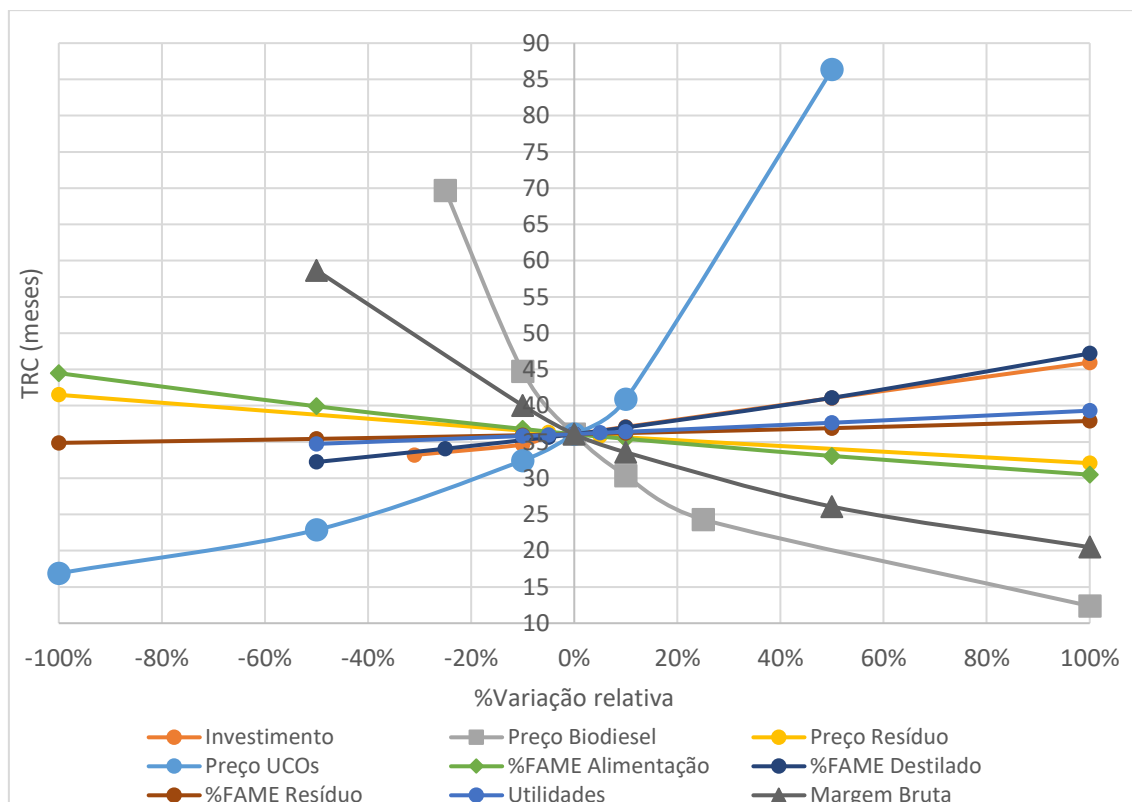


Figura 6.4 - Análise de sensibilidade para o TRC, de acordo com as variáveis consideradas.

De acordo com a análise gráfica é visível que para todos os indicadores (VAL, TIR e TRC) destacam-se o preço do biodiesel, o preço dos UCOs e a margem bruta.

De modo, a ter uma noção mais pormenorizada do impacto das variáveis em cada um dos indicadores económicos, fez-se passar uma linha de tendências por cada série de dados de modo a obterem-se os declives (tabela 6.8). Os parâmetros avaliados, estão organizados por ordem decrescente de declive obtido no VAL. Note-se que os valores são declives e, portanto, devem ser lidos em módulo. Como tal, quanto maior for o valor em módulo do declive, maior o seu impacto num determinado parâmetro, independentemente do sinal que apresente.

Não foram adicionadas linhas de tendência para o preço de biodiesel, preço de UCOs e margem bruta, no TRC, pois estes não apresentam tendência linear. Contudo, pela análise da figura 6.4, verifica-se que a ordem de classificação, quanto à variação que implicam no TRC, seria a mesma que para o VAL. No preço do biodiesel, entre o seu valor base e o valor mínimo apresenta um declive mais acentuado que o preço dos UCOs, entre o valor base considerado para os UCOs e o seu valor máximo.

Tabela 6.8 - Impacto das variáveis nos indicadores financeiros, por ordem decrescente de impacto no VAL.

#	Variável	Declives das linhas de tendências		
		VAL	TIR	TRC (meses)
1º	Preço do Biodiesel	10 000 000	0,55	Não é linear
2º	Preços dos UCOs	-7 000 000	-0,41	Não é linear
3º	Margem bruta	5 000 000	0,32	Não é linear
4º	Teor de FAME no Destilado	-1 000 000	-0,095	10,1
5º	Teor de FAME na alimentação	1 000 000	0,071	7,0
6º	Preço do Resíduo	799 000	-0,051	-4,7
7º	Custo de Investimento	715 000	-0,092	9,9
8º	Custo de Utilidades	499 000	-0,032	3,1
9º	Teor de FAME no Resíduo	-255 000	-0,016	1,5

Tal como foi referido anteriormente, em todos os indicadores, prevalecem o preço do biodiesel e o preço dos UCOs, assim como a margem bruta. É de esperar que estes sejam parâmetros que se destaquem, pois, estão diretamente relacionados com a margem bruta do produto. Isto é reforçado pela análise da estrutura de proveitos/custos (figura 6.1), em que a venda de UCOME apresenta uma quota aproximadamente de 68%.

Os custos de investimento apresentam impacto baixo no VAL, contudo, é quinto parâmetro que mais influencia o tempo de recuperação de capital. Era expectável que tivesse um baixo impacto no VAL, pois este é amortizado ao longo dos anos. Como se pode verificar na figura 6.1, as amortizações apenas contribuem 12% para a estrutura dos proveitos/custos quando comparado com a venda de UCOME que contribui cerca de 68%.

Outra variável que ficou numa posição muito baixa foi o consumo de utilidades. Isto deve-se ao facto de a produção de resíduo da destilação da coluna ter uma quota de 12% na estrutura de proveitos/custos (figura 6.1) contra apenas 8% das utilidades.

Visto que os resíduos da destilação têm uma quota razoável da estrutura dos proveitos/custos (figura 6.1), cerca de 12%, seria também de esperar que o seu preço fizesse variar bastante os indicadores económicos. Contudo, o grande problema associado ao resíduo da destilação, não é o seu preço, mas sim as quantidades deste que se produzem. Quando entram na alimentação da coluna, UCOME com baixo teor de FAME, faz com que tenham de haver maiores quantidades de resíduo para purificar o produto final. Da mesma forma, quanto maior o grau de pureza que se pretenda obter no destilado, maiores as quantidades de resíduo produzido. Isto vai de encontro ao fenómeno realçado na tabela 6.8, em que o teor de FAME no destilado e na alimentação apresentam maiores impactos no VAL, que o preço de resíduo.

6.5 Análise de risco da implementação

Existem vários riscos associados à implementação da unidade de destilação. Desde fatores técnicos, a fatores económicos.

Um dos objetivos é a maior incorporação de UCOs na produção. Um dos problemas será a disponibilidade destes no mercado. Para além disso, será ainda mais difícil obter elevadas quantidades de UCOs que apresentem qualidade razoável. Apesar da destilação se mostrar um processo muito promissor quanto à purificação final do produto, poderá ser um risco aceitar matérias-primas com teores muito elevados de alguns componentes, em particular o enxofre. Demonstrou-se neste trabalho que era possível remover grandes quantidades de enxofre (cerca de 60% do teor inicial), contudo, aquando de teores muito elevados nem mesmo destilando o biodiesel, se consegue atingir a norma. Considerando uma redução de 60% o pior caso possível, de modo a ter produto em conformidade com a norma, não deve ser introduzido biodiesel com teor de enxofre superior a 25 ppm, na alimentação da unidade de destilação. Como as operações unitárias anteriores à destilação podem também remover algum enxofre das matérias-primas, podem aceitar-se UCOs com teores de 40 ppm.

Outro dos riscos é a veracidade dos valores obtidos nas interações com os licenciadores. Não só os valores de investimento e de consumos de utilidades poderão não ser precisos, como ainda poderão haver algumas incoerências em relação aos parâmetros críticos obtidos.

Existem também as incertezas quanto ao mercado dos biocombustíveis. No geral, sabe-se que este têm tido uma tendência crescente, mas existem várias dificuldades quando se trata especificamente do biodiesel. Mesmo utilizando maiores quantidades de UCOs, terão sempre de ser utilizadas matérias-primas de base alimentar que estão a ser cada vez mais restringidas pelas diretivas internacionais (RED II). As utilizações de óleos vegetais virgens para a produção de biodiesel não são apenas limitantes para as normais operações desta empresa, como também põem em causa o futuro mercado do biodiesel.

Nos últimos anos, o grande suporte da evolução do biodiesel tem sido a incorporação no diesel de petróleo. Apesar de haver cada vez mais uma cautela com a utilização de combustíveis fósseis, estes vão continuar a ser muito utilizados. Este último, poderia ser um indicador de que iria continuar a haver necessidade de biodiesel para incorporação no diesel, mas devido às imposições da RED II, começam a haver mudanças para biocombustíveis de última geração, entre eles os óleos hidrogenados.

Existe também uma grande volatilidade nos preços do biodiesel e das matérias-primas utilizadas. Estes podem não só ter elevadas oscilações com a procura do mercado, mas podem ainda ser muito variáveis de acordo com a época do ano. Como foi verificado no capítulo da avaliação económica, as duas variáveis com maior impacto na viabilidade de implementação são os preços do biodiesel e o preço dos UCOs.

Mesmo com uma incerteza quanto ao futuro mercado de biodiesel, devido às exigências das normas e dos clientes, poderá ter de ser implementada a unidade. Contudo, fica-se perante um cenário em que se executou o projeto devido a motivos de qualidade, no qual poderá haver

o risco de não se ter retorno financeiro. Ir-se-ia de encontro aos cenários 2 e 3 da avaliação económica, os quais se puderam constatar como não-rentáveis, com VAL de -2,7 e -22 M€, respetivamente.

Para compensar o risco associado à implementação da unidade de destilação, durante este trabalho, foi ainda garantido juntos dos licenciadores que haveria a possibilidade de utilizar os equipamentos para outros processos. Uma das soluções que poderia diminuir o risco desta implementação é a possibilidade de utilizar a unidade para desodorização de óleos vegetais.

7. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo estudar qual o processo de purificação mais adequado para purificar o biodiesel final, tendo em vista uma maior incorporação de UCOs na produção.

Foi possível concluir-se que o processo de purificação mais indicado para purificar o biodiesel acabado é a destilação. Na tabela 2.9, foi comparada a destilação com a filtração a frio. Dos 18 parâmetros que foram avaliados a destilação teria um impacto positivo em 14, enquanto a filtração apenas teria em 7.

Verificou-se que aquando deste processo haveria melhorias significativas dos parâmetros críticos de qualidade. Segundo ensaios laboratoriais realizados, consegue-se melhorar o teor de FAME em 5%, reduzir em 90% o FBT, reduzir em 60% o teor de enxofre e reduzir em 60% o teor de água. Também os monoglicéridos foram reduzidos em 63% e os restantes glicéridos reduziram-se para valores negligenciáveis.

Em contrapartida, a destilação tem um impacto negativo na estabilidade à oxidação do biodiesel e, portanto, tem a consequência de terem de ser adicionados aditivos no produto final.

A destilação é efetiva quanto à remoção de enxofre, contudo, os UCOs podem ter elevadas quantidades deste na sua composição. Como tal, recomenda-se a utilização de matéria-prima que tenha um teor máximo de 40 ppm. Para além disso, a remoção de enxofre está dependente do tipo de enxofre e, portanto, propõem-se como trabalho futuro que sejam feitas caracterizações das moléculas de enxofre existente nos óleos vegetais e no biodiesel.

Verificou-se que o mercado do biodiesel está em constante mudança e estão a haver cada vez maiores mudanças para matérias-primas de base não-alimentar e residuais, tais como os UCOs, e nesta vertente a destilação poderá ser um bom recurso para purificar o produto final.

Foram estudadas duas possibilidades de localização e conclui-se que a área disponível é suficiente para a implementação da unidade. Foi avaliado o risco de explosividade e determinou-se que a unidade deveria ser considerada ATEX.

Determinou-se, segundos parâmetros técnicos e económicos, que o licenciador que melhor dava resposta ao problema era o A, no entanto, com resultados muito próximos do licenciador D.

Estudou-se a viabilidade económica da implementação da unidade industrial, segundo vários cenários. Conclui-se que o incremento de capacidade em produção de UCOME, cenário 1, seria economicamente viável, com um VAL de 3,8 M€ e 36 meses de TRC, nas condições de base.

A implementação é economicamente viável, contudo, existem riscos associados à volatilidade do mercado de biodiesel. Como tal, deve ser feito um esforço, se implementada a unidade, de garantir que os equipamentos estão preparados para poderem ser utilizados para outros serviços, nomeadamente desodorização de óleos vegetais.

Referências bibliográficas

- [1] IEA, "World Energy Balances: Overview," 2018, <https://webstore.iea.org/world-energy-balances-2018-overview>, Consultado em 03/2018
- [2] International Energy Agency, "World Energy Outlook 2017," *Int. ENERGY AGENCY Together Secur. Sustain.*, vol. Executive summary, p. 13, 2017.
- [3] Energy Information Administration (EIA), "Transportation Sector Energy Consumption," *Int. Energy Outlook 2016*, vol. 2016, pp. 127–137, 2016.
- [4] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, and M. Natarajan, "Review of biodiesel composition, properties and specifications", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 143–169, 2012.
- [5] B. Sajjadi, A. A. A. Raman, and H. Arandiyan, "A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models" *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 63, pp. 62–92, 2016.
- [6] M. G. Kulkarni and A. K. Dalai, "Waste cooking oil - an economic source for biodiesel: a review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 2901–2913, 2006.
- [7] B. S. N. Rao, "Nonglyceride components of edible oils and fats, no. 1", *Chemistry and Distribution. Food & Nutrition Bulletin*, vol. 22, no. 1, pp. 81–94, 2001.
- [8] M. Amzad Hossain and S. M. Salehuddin, "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible oils by gas chromatography coupled with mass spectroscopy," *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 3, pp. 391–396, 2012.
- [9] G. Hénon, K. Recseg, and K. Kovari, "Wax Analysis of Vegetable Oils Using Liquid Chromatography on a Double-Absorbent Layer of Silica Gel and Silver Nitrate-Impregnated Silica Gel," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 78, no. 4, pp. 401–410, 2001.
- [10] Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on the promotion of the use of energy from renewable sources, "<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52016PC0767R%2801%29>" - Consultado em 05/2018.
- [11] O. S. C. F. and Energy, "www.oilseedcrops.org/algae/." - Consultado em 03/2018
- [12] L. Wagner, "Biodiesel from Algae," *Green Energy Technol.*, vol. 36, no. July, pp. 139–157, 2010.
- [13] S. Torres, G. Acien, F. García-Cuadra, and R. Navia, "Direct transesterification of microalgae biomass and biodiesel refining with vacuum distillation," *Algal Res.*, vol. 28, no. October, pp. 30–38, 2017.
- [14] Projected consumption volume of biodiesel in OECD countries 2015-2024, "<https://www.scribd.com/document/273507979/OECD-FAO-Agricultural-Outlook-2015-2024>" - Consultado em 03/2018
- [15] C. Mestre, "Crop-based biofuels – facts and figures about investments and jobs," https://www.transportenvironment.org/sites/te/files/publications/2017_07_investments_briefing_0.pdf" - Consultado em 06/2018
- [16] Biodiesel sales in Germany - Reuters, "www.reuters.com/article/cargill-biodiesel-germany-1." - Consultado em 03/2018
- [17] DEATH OF DIESEL - Sales of diesels expected 'to plummet to 5% by 2030, Luke John Smith, <https://www.express.co.uk/life-style/cars/983097/diesel-car-sales-EU-UK-2030-emissions>. - Consultado em 03/2018
- [18] Europe cracks down on sales in vehicles - J. LeSage, <https://oilprice.com/Energy/Energy-General/Europe-Cracks-Down-On-Diesel-Vehicles.html>.

- [19] The end of the road for diesel cars in Europe, Paul Hockenos, <https://e360.yale.edu/features/end-of-the-road-are-diesel-cars-on-the-way-out-in-europe>. - Consultado em 08/2018
- [20] Carros a gasóleo vão deixar de poder andar em 11 cidades europeias - D. F. Nunes, <https://www.dn.pt/dinheiro/interior/14-milhoes-de-carros-a-diesel-em-risco-de-nao-poderem-sair-de-portugal-8731942.html>. - Consultado em 09/2018
- [21] S. Sanford, J. White, and P. Shah, "Feedstock and biodiesel characteristics report," *Renew. Energy Group, Inc.*, "https://biodiesel.org/reports/20091117_gen-398.pdf" - Consultado em 04/2018
- [22] M. D. de A. Rebelo, "Produção de biodiesel : aumento do rendimento por utilização de ácidos gordos livres residuais", http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/22978/1/ulfc117343_tm_Marta_Rebelo.pdf - Consultado em 05/2018
- [23] S. Glycosides, V. Oils, F. Acid, and M. Esters, "Steryl Glycosides and Acylated Steryl Glycosides in Vegetable Oils and Fatty Acid Methyl Esters Effects on the Filterability of Biodiesel Study on the SG and ASG Contents of Vegetable Oils and FAME Research on the Correlation between Filterability of Biodiesel," "https://www.agqm-biodiesel.com/application/files/8415/2205/9914/20110428_Studie_SG_ASG_Filtrierbarkeit_english_FINAL.pdf" - Consultado em 03/2018
- [24] Diesel Fuel Testing News, S. Seta, <http://www.stanhope-seta.co.uk/news3.asp?NewsItemID=118>. - Consultado em 04/2018
- [25] A. Mafalda and F. De Barros, "Estudo da Aditivção do Biodiesel Engenharia Química Estudo da Aditivção do Biodiesel," "<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395144311627/Tese%20-%20Publica%E7%E3o%20IST.pdf>" - Consultado em 05/2018
- [26] O. Edith, "Factors affecting the cold flow behaviour of biodiesel and methods for improvement - A review," *Pertanika J. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 1, pp. 1–14, 2012.
- [27] J. Van Gerpen, "Cetane Number Testing of Biodiesel", "https://biodiesel.org/reports/19960901_gen-187.pdf" - Consultado em 03/2018
- [28] C. Waldoff, "Biodiesel Quality in Germany", https://www.agqm-biodiesel.com/application/files/7615/2205/3563/Qualitaetsbericht_2013_eng.pdf - Consultado em 06/2018
- [29] M. C. B. Privitera, "Sulfur Compound Types in Biodiesel.", "www.preprocessinc.com" - Consultado em 04/2018
- [30] P. B. L. Fregolente, W. M. Wolf Maciel, and L. S. Oliveira, "Removal of Water Content From Biodiesel and Diesel Fuel Using Hydrogel Adsorbents," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 04, pp. 895–901, 2015.
- [31] "A Projet report on desighing of a high performance biodiesel processor and extraction of biodiesel.", " <https://www.scribd.com/document/333831059/A-Project-Report-on-Biodiesel-Production>" - Consultado em 05/2018
- [32] R. L. McCormick, M. Ratcliff, L. Moens, and R. Lawrence, "Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests," *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, no. 7, pp. 651–657, 2007.
- [33] J. Van Gerpen, B. B. He, and K. Duff, "MEASUREMENT AND CONTROL STRATEGIES FOR STEROL GLUCOSIDES TO IMPROVE BIODIESEL QUALITY – YEAR 2, National Institute for Advanced Transportation Technology University of Idaho," no 11-01. February, 2011.
- [34] Sterols 3. Sterols and their Conjugates from Plants and Lower Organisms, <http://www.lipidhome.co.uk/lipids/simple/plant-st/index.htm>. - Consultado em 03/2018

- [35] S. Songtawee, S. Ratanawilai, and C. Tongurai, "Effect of Sterol Glucosides in Biodiesel Production," *Int'l Journal of Advances in Chemical Engg., & Biological Sciences*, vol. 1, no. 1, pp. 119–122, 2014.
- [36] M. L. Savaliya, B. D. Dhorajiya, and B. Z. Dholakiya, "Current trends in separation and purification of fatty acid methyl ester," *Sep. Purif. Rev.*, vol. 44, no. 1, pp. 28–40, 2015.
- [37] O. Khan, M. E. Khan, A. Kumar, and S. Kumar, "Study on Some Advanced Techniques to Produce Biodiesel from Non-edible Oils," *Int. J. Adv. Res. Innov.*, vol. 5, no. 1, pp. 34–38, 2017.
- [38] I. J. Stojković, O. S. Stamenković, D. S. Povrenović, and V. B. Veljković, "Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 1–15, 2014.
- [39] D. Hoang, S. Bensaid, and G. Saracco, "Supercritical fluid technology in biodiesel production," *Green Process. Synth.*, vol. 2, no. 5, pp. 407–425, 2013.
- [40] J. M. Marchetti, "A summary of the available technologies for biodiesel production based on a comparison of different feedstock's properties," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 90, no. 3, pp. 157–163, 2012.
- [41] J. D. and C. E. Bradley Albin; Derek Winkel, "Methods and devices for producing biodiesel and products obtained therefrom," , " <https://patents.google.com/patent/US20160145536A1/en>" - Consultado em 03/2018
- [42] M. F. Danzer, T. L. Ely, and S. A. Kingery, "Biodiesel Cold Filtration Process," " <https://patents.google.com/patent/US9109170>" - Consultado em 03/2018.
- [43] W. Smith, "Biodiesel Purification: Finding the Right Fit,"" <http://biodiesel.com/wp-content/uploads/WSR.pdf>." - Consultado em 05/2018
- [44] Y. Wang *et al.*, "Production of biodiesel from waste cooking oil via a two-step catalyzed process and molecular distillation," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 3, pp. 2104–2108, 2010.
- [45] A. Iakovlieva, S. Boichenko, K. Lejda, O. Vovk, and I. Shkilniuk, "Vacuum Distillation of Rapeseed Oil Esters for Production of Jet Fuel Bio-Additives," *Procedia Eng.*, vol. 187, pp. 363–370, 2017.
- [46] A. Bokhari, S. Yusup, L. F. Chuah, and R. N. M. Kamil, "Vacuum Distilled Post Blend Crude Palm and Rubber Seed Oil Methyl Esters: Optimisation and Parametric Studies," *Procedia Eng.*, vol. 148, pp. 479–486, 2016.
- [47] N. Zyaykina, V. Van Hoed, W. De Greyt, and R. Verh??, "The use of alternative lipid resources for bioenergy," *Lipid Technol.*, vol. 21, no. 8–9, pp. 182–185, 2009.
- [48] C. Kick, A. Kline, H. Hladky, and B. Aller, "Using AspenPlus Resources to Model Biodiesel Production Applicable for a Senior Capstone Design Project," *ASEE North-Central Sect. Conf.*, 2013.
- [49] R. Gonzalez, "Sustainable Production and Deployment of Biodiesel in Texas Final Report," " https://shellcenter.rice.edu/uploadedFiles/Shell_Center/Research/Final_Biodiesel_Report.pdf" - Consultado em 05/2018
- [50] F. Orduz and J. Gomez, "Simulation and Optimization of the Process Used in Colombia for the Production of Biodiesel from Palm Oil: a Kinetic Analysis and An Economical Approach," " <https://pdfs.semanticscholar.org/7aa4/267cfe5c763293d23a4e745eb59b3c9047a0.pdf>" - Consultado em 06/2018
- [51] N. T. Nguyen, "Optimization of Biodiesel Production Plants," *Chem. Biomol. Eng. Theses, Diss. Student Res.*, vol. 15, p. 251, 2012.
- [52] Aspen Plus Biodiesel Model, " <https://www.scribd.com/document/51508084/biodiesel-production-from-vegetable-oil>" - Consultado em 03/2018

- [53] Evaporator Handbook,
["http://www.apvhemisan.com/uploads/images/Evaporator_Handbook_10003_01_08_2008_US.pdf"](http://www.apvhemisan.com/uploads/images/Evaporator_Handbook_10003_01_08_2008_US.pdf)
 " - Consultado em 04/2018
- [54] W. B. Glover, "Selecting evaporators for process applications," *Chem. Eng. Prog.*, vol. 100, no. 12, pp. 26–33, 2004.
- [55] J. Lopez-Toledo, "Heat and Mass Transfer Characteristics of a Wiped Film Evaporator.", "
<https://repositories.lib.utexas.edu/bitstream/handle/2152/2767/lopeztoledod54214.pdf?sequence=2&isAllowed=y>" - Consultado em 04/2018
- [56] Evaporadores, "<http://www.zean.es/evaporadores.html>" - Consultado em 04/2018
- [57] Packed Bed Columns, "<https://www.itoms.com/applications/packed-bed-column/>." - Consultado em 05/2018
- [58] GEA Wiegand GmbH, "Evaporation Technology",
["https://www.gea.com/en/binaries/GEA_Evaporation-Technology_brochure_EN_tcm11-16319.pdf"](https://www.gea.com/en/binaries/GEA_Evaporation-Technology_brochure_EN_tcm11-16319.pdf)
 - Consultado em 04/2018
- [59] T.S.Technology, "International Conference on Land Engineering and Advanced Technologies",
["https://waset.org/conference/2021/02/Istanbul/ICLEAT"](https://waset.org/conference/2021/02/Istanbul/ICLEAT) - Consultado em 04/2018
- [60] S. M. S. Guided and N. H. Tahilramani, "Seminar Report on ' Short Path Distillation", "
<https://pt.scribd.com/presentation/305616891/Short-Path-Distillation>" - Consultado em 04/2018
- [61] V. C. Patel and A. Mavani, "Design of Wiped Film Evaporator (WFE) System With Recovery of Working Fluid For Herbal Products," *MIT Int. J. Mech. Eng.*, vol. 2, no. 2, pp. 105–108, 2012.
- [62] Dong-Sun Lee, Bong-Soo Noh, Sun-Young Bae, Kun Kim, "Characterization of fatty acids composition in vegetable oils by gas chromatography and chemometrics," *Anal. Chim. Acta*, vol. 358, no. 3, pp. 163–175, 1998.
- [63] Taxa Euribor 12 meses, "<https://pt.euribor-rates.eu/euribor-taxa-12-meses.asp>" - Consultado em 08/2018
- [64] Taxas máximas de Depreciação e Amortização,
["https://www.economias.pt/taxas-maximas-de-depreciacao-e-amortizacao/"](https://www.economias.pt/taxas-maximas-de-depreciacao-e-amortizacao/) - Consultado em 08/2018